
LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0174 7943



AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

ERSTER BAND

ANORGANISCHE CHEMIE

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRAT

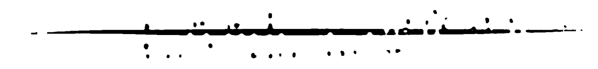
O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG

ERSTER BAND

ANORGANISCHE CHEMIE

FÜNFTE VERMEHRTE AUFLAGE

MIT 177 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND EINER FARBIGEN SPEKTRALTAFEL



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1907

Published March 20, 1907.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Über die Art und Weise, in welcher heutzutage die pharmazeutische Chemie darzustellen und abzuhandeln ist, gehen die Meinungen der Fachgenossen sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Beziehung weit auseinander. Während nach der Ansicht der einen es erforderlich ist, die pharmazeutische Chemie stets im engen Zusammenhange mit der allgemeinen Chemie vorzutragen, genügt es nach der Meinung anderer, die pharmazeutisch wichtigen Präparate aus der großen Zahl von chemischen Verbindungen herauszugreifen und dieselben ohne weiteren systematischen Zusammenhang abzuhandeln.

In dem vorliegenden Buche ist die Aufgabe der pharmazeutischen Chemie in dem ersteren Sinne aufgefaßt. Die moderne Chemie, selbst auch in ihrer Anwendung auf rein praktischem Gebiete, läßt sich nicht auf die Zusammenstellung einer größeren oder kleineren Anzahl von lediglich praktisch verwendbaren Tatsachen beschränken, da ohne Berücksichtigung der Theorie und ohne Beobachtung des kausalen Zusammenhanges, in welchem die einzelnen Verbindungen miteinander stehen, ein richtiges Verständnis des Gegenstandes von dem Anfänger und weniger Geübten nur in seltenen Fällen erzielt wird. Aus letzterem Grunde ist in dem vorliegenden Werke die pharmazeutische Chemie als allgemeine Chemie behandelt, in welcher das pharmazeutisch Wichtige besonders in den Vordergrund tritt und eine eingehende Behandlung erfährt, während alles übrige, was nicht den systematischen Zusammenhang bedingt, entweder nur in gedrängter Kürze erwähnt oder gänzlich in Wegfall gekommen ist.

Da die Auswahl der zu arzneilichen Zwecken verwendeten Elemente und chemischen Verbindungen nicht an bestimmte Regeln und Gesetze geknüpft ist, so liegt es in der Natur der Sache, daß

das in Gestalt der pharmazeutischen Chemie abzuhandelnde chemische Gebiet sich nicht mit Strenge nach der einen oder anderen Seite abgrenzen läßt, daß daher auch in dem vorliegenden Werke, welches es sich zur Aufgabe gemacht hat, jenes Gebiet eingehend zu behandeln, bei der Auswahl des Stoffes häufig rein praktische Gesichtspunkte als maßgebend erscheinen mußten.

Ich war bemüht, in diesem ausführlichen Lehrbuche der pharmazeutischen Chemie auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung ein Werk zu schaffen, welches dem angehenden Pharmazeuten als Anhalt bei dem privaten und akademischen Studium, dem praktischen Apotheker und Chemiker als Führer und Ratgeber bei den chemischen Arbeiten dienen kann. Um diesen Zweck zu erreichen, war es mein Bestreben, nicht nur alle die Präparate eingehend zu besprechen, welche eine Anwendung zu Heilzwecken gefunden haben, sondern denselben in gedrängter Kürze auch noch eine Erörterung der Eigenschaften usw. von alle den Körpern hinzuzufügen, die, obschon sie nicht speziell der Pharmazie angehören, doch häufig das Wissen und die Tätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen.

In diesem vorliegenden anorganischen Teile sind zunächst die allgemeinen physikalischen und chemischen Beziehungen der Körper in kurzer, übersichtlicher Weise zusammengestellt, um einesteils den studierenden Pharmazeuten in die Lehren der modernen Chemie einzuführen, andererteils aber auch, um dem praktischen Apotheker den Übergang von den älteren wissenschaftlichen Anschauungen hierzu zu erleichtern. Hieran reiht sich alsdann die Besprechung der Elemente, welche gewöhnlich zur Gruppe der Metalloide gezählt zu werden pflegen, und an diese die der Metalle.

Bei der Besprechung der einzelnen Elemente ist unter Berücksichtigung der natürlichen Gruppierung ein möglichst gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst das Geschichtliche sodann das Vorkommen, weiter die Methoden der Darstellung die Eigenschaften, die Erkennung und schließlich die Prüfung und Wertschätzung derselben erörtert wurde.

Bei den wichtigsten Elementen und Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch die der quantitativen Bestimmung behandelt, wobei den maßanalytischen Bestimmungsmethoden, in Anbetracht der Wichtigkeit, welche dieselben auch für die pharmazeutische Praxis erlangt haben, eine detaillierte Berücksichtigung, und im Interesse des Anfängers und

weniger Geübten meist auch eine Erläuterung durch Beispiele zuteil geworden ist. Auch von den forensisch-chemischen Arbeiten haben in dem vorliegenden Werke diejenigen eine Besprechung gefunden, welche häufiger in der Praxis zur Ausführung gelangen.

Von den Darstellungsmethoden der einzelnen Präparate sind besonders eingehend die in dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium verwendbaren besprochen und meist durch Abbildungen erläutert, während die technischen Gewinnungsweisen in mehr gedrängter Kürze erörtert sind. An die Beschreibung der Darstellungsmethoden reiht sich die Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften und an diese eine eingehende Besprechung der Methoden der Prüfung und Wertschätzung der einzelnen Präparate.

Bei den wichtigeren Verbindungen findet sich neben der Angabe der gebräuchlicheren Synonyma und der prozentischen Zusammensetzung auch stets eine Erörterung der Löslichkeitsverhältnisse derselben bei verschiedenen Temperaturen, sowie eine Tabelle der spezifischen Gewichte, welche die Lösungen der einzelnen Körper bei verschiedener Konzentration besitzen.

Zur Erzielung einer größeren Übersichtlichkeit sind in dem Texte die Beschreibungen der Darstellungsweisen, der Prüfungsmethoden, der Verfahren des qualitativen, quantitativen und forensisch-chemischen Nachweises, sowie die Angaben über das pharmazeutisch weniger Wichtige durch kleineren Druck markiert worden.

Und so übergebe ich denn das Buch der Öffentlichkeit. Möge dasselbe bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurteilung finden, und möge es trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmazie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Halle a. S., im Dezember 1879.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Die wohlwollende Aufnahme, welcher sich die verschi
Auflagen dieses Lehrbuches innerhalb eines Zeitraumes vo
als 25 Jahren bei den Herren Fachgenossen zu erfreuen
darf wohl als ein Beweis dafür angesehen werden, daß der G
punkt, von dem aus ich bestrebt bin, die Aufgaben der p
zeutischen Chemie bei dem Unterricht zur Geltung und
vorliegenden Werke zum Ausdruck zu bringen, im allge
ein richtiger und den tatsächlichen Verhältnissen entspre
ist. Bei der Bearbeitung der fünften Auflage dieses
konnte daher auch kein Grund vorliegen, prinzipielle Änd
an dem durch die Praxis bewährten Plane, welcher den f
Auflagen als Basis diente, vorzunehmen. Dagegen schie
dieser Neubearbeitung erforderlich zu sein, den hervorr
Errungenschaften, welche die theoretische Chemie in dem
Jahrzehnt nach den verschiedensten Richtungen hin
zeichnen hat, in größerem Umfange Rechnung zu tragen,
bei den früheren Auflagen der Fall war. Es gilt dies g
sonders von den Anschauungen der Ionentheorie, welche s
Erscheinen der letzten Auflage dieses Buches sich auch
Gebiete der angewandten Chemie allgemeinen Eingang v
haben. Gerade diese Anschauungen, welche nicht v
konnten, einen umgestaltenden Einfluß auf das gesamte c
Gebiet auszuüben, sind daher in der vorliegenden fünf
lage dieses Werkes, nicht nur in dem allgemeinen, sonde
in dem speziellen Teil desselben eingehender dargelegt u
soweit zur Erklärung der Reaktionsvorgänge und der da
tretenden Erscheinungen benutzt worden, als es für die
dieses Buches geboten schien.

Für die jene Reaktionen illustrierenden Gleichun
jedoch im allgemeinen die bisherigen „Bruttogleichung
schon dieselben kein volles Bild von den betreffenden ch
Vorgängen liefern, beibehalten worden. Der Grund hierf

ueren Schwierigkeiten bieten.

Jm das Werk auch nach der praktischen Seite hin auf einen letztzeit entsprechenden Standpunkt zu stellen, habe ich so- mein Augenmerk auf die Neuerungen und Verbesserungen htet, welche durch die rastlos fortschreitende Technik ein- urt sind, als auch die Erfahrungen verwertet, die beim Unter- im Laboratorium gesammelt wurden. Letzteres gilt be- rs von den Methoden zur Untersuchung des Wassers und Verbrauchsgegenstände, der Wertschätzung der Arzneimittel Einschluß der Rohmaterialien und der galenischen Präparate, forensisch-chemischen Arbeiten usw. Von den bezüglichen rsuchungsmethoden, welche zum Teil auch in die in der ten Zeit erschienenen ausländischen Pharmakopöen Eingang den haben, sind jedoch nur solche in dem vorliegenden e eingehender berücksichtigt, deren Brauchbarkeit zuvor i ihre Anwendung im Laboratorium zur Genüge erprobt war.

Der von fachmännischer Seite gegebenen Anregung, dem e dieses Buches die bezüglichen Literaturangaben einzu- ı, habe ich nicht Folge gegeben, da einesteils der Umfang Werkes hierdurch eine wesentliche Vergrößerung erfahren , anderenteils die überwiegende Mehrheit der in der Praxis nden und das Buch benutzenden Fachgenossen kaum einen en von diesen Angaben gehabt haben würde, da ihnen die ffende, ziemlich zerstreute Literatur entweder gar nicht doch nur in geringem Umfange zur Verfügung steht. Ich mich daher darauf beschränkt, die Autornamen in den Text

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Die wohlwollende Aufnahme, welcher sich die verschiedene Auflagen dieses Lehrbuches innerhalb eines Zeitraumes von meh als 25 Jahren bei den Herren Fachgenossen zu erfreuen hatte darf wohl als ein Beweis dafür angesehen werden, daß der Gesicht punkt, von dem aus ich bestrebt bin, die Aufgaben der pharm zeutischen Chemie bei dem Unterricht zur Geltung und in de vorliegenden Werke zum Ausdruck zu bringen, im allgemeine ein richtiger und den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend ist. Bei der Bearbeitung der fünften Auflage dieses Buch konnte daher auch kein Grund vorliegen, prinzipielle Änderunge an dem durch die Praxis bewährten Plane, welcher den früher Auflagen als Basis diente, vorzunehmen. Dagegen schien es b dieser Neubearbeitung erforderlich zu sein, den hervorragend Errungenschaften, welche die theoretische Chemie in dem letzt Jahrzehnt nach den verschiedensten Richtungen hin zu ve zeichnen hat, in größerem Umfange Rechnung zu tragen, als di bei den früheren Auflagen der Fall war. Es gilt dies ganz b sonders von den Anschauungen der Ionentheorie, welche seit de Erscheinen der letzten Auflage dieses Buches sich auch auf de Gebiete der angewandten Chemie allgemeinen Eingang verscha haben. Gerade diese Anschauungen, welche nicht verfehl konnten, einen umgestaltenden Einfluß auf das gesamte chemisc Gebiet auszuüben, sind daher in der vorliegenden fünften A lage dieses Werkes, nicht nur in dem allgemeinen, sondern au in dem speziellen Teil desselben eingehender dargelegt und au soweit zur Erklärung der Reaktionsvorgänge und der dabei a tretenden Erscheinungen benutzt worden, als es für die Zwec dieses Buches geboten schien.

Für die jene Reaktionen illustrierenden Gleichungen si jedoch im allgemeinen die bisherigen „Bruttogleichungen“, (schon dieselben kein volles Bild von den betreffenden chemisch Vorgängen liefern, beibehalten worden. Der Grund hierfür ist

dem Umstande zu suchen, daß diese Gleichungen, unter Berücksichtigung der bei den Reaktionen eintretenden, häufig recht verwickelten Ionisierungsvorgänge, sich für die in diesem Buche in erster Linie in Betracht kommenden praktischen Verhältnisse zu kompliziert gestaltet haben würden. Die weitere Interpretation der durch diese Bruttogleichungen veranschaulichten Vorgänge im Sinne der Ionentheorie dürfte jedoch unter Berücksichtigung der betreffenden Abschnitte des allgemeinen Teiles und der dem speziellen Teile eingefügten erläuternden Bemerkungen keine besonderen Schwierigkeiten bieten.

Um das Werk auch nach der praktischen Seite hin auf einen der Jetztzeit entsprechenden Standpunkt zu stellen, habe ich sowohl mein Augenmerk auf die Neuerungen und Verbesserungen gerichtet, welche durch die rastlos fortschreitende Technik eingeführt sind, als auch die Erfahrungen verwertet, die beim Unterricht im Laboratorium gesammelt wurden. Letzteres gilt besonders von den Methoden zur Untersuchung des Wassers und der Verbrauchsgegenstände, der Wertschätzung der Arzneimittel mit Einschluß der Rohmaterialien und der galenischen Präparate, den forensisch-chemischen Arbeiten usw. Von den bezüglichen Untersuchungsmethoden, welche zum Teil auch in die in der jüngsten Zeit erschienenen ausländischen Pharmakopöen Eingang gefunden haben, sind jedoch nur solche in dem vorliegenden Buche eingehender berücksichtigt, deren Brauchbarkeit zuvor durch ihre Anwendung im Laboratorium zur Genüge erprobt war.

Der von fachmännischer Seite gegebenen Anregung, dem Texte dieses Buches die bezüglichen Literaturangaben einzufügen, habe ich nicht Folge gegeben, da einesteils der Umfang des Werkes hierdurch eine wesentliche Vergrößerung erfahren hätte, anderenteils die überwiegende Mehrheit der in der Praxis stehenden und das Buch benutzenden Fachgenossen kaum einen Nutzen von diesen Angaben gehabt haben würde, da ihnen die betreffende, ziemlich zerstreute Literatur entweder gar nicht oder doch nur in geringem Umfange zur Verfügung steht. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Autornamen in den Text aufzunehmen und die älteren, häufiger wiederkehrenden am Schluß des Bandes mit kurzen biographischen Andeutungen zusammenzustellen.

Herrn Dr. Rudolf Gaze und Herrn Fr. Otto Groos bin ich für die freundliche Mitwirkung bei der Korrektur des Druckes, sowie Herrn Dr. Rudolf Gaze auch für die Bearbeitung des Registers zu bestem Dank verpflichtet.

Möge das Buch auch in seiner gegenwärtigen Gestalt eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurteilung finden; möge dasselbe sich auch ferner als Führer bei dem privaten und akademischen Studium, sowie als Ratgeber bei den chemischen Arbeiten nützlich und zuverlässig erweisen.

Pharmazeutisch-chemisches Institut
der Universität Marburg
Januar 1907.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNIS.

I. Allgemeiner Teil.

II. Spezieller Teil.

I.

ALLGEMEINER TEIL.

A. Einleitung.

Die Veränderungen, welche die in der Natur vorkommenden Stoffe rleiden, wenn sie miteinander in Berührung gebracht werden, können ehr verschiedenartige sein. Die Stoffe[1]) erhalten hierbei entweder nur orübergehend andere Eigenschaften, ohne daß sich die Zusammensetzung erselben damit ändert — also nur der Zustand des Stoffes eine eränderung erleidet —, oder die Veränderungen sind tiefer greinder Natur, indem der Stoff an sich, woraus die betreffende Substanz esteht, eine äußere und innere Umwandlung erfährt — somit die ildung eines Stoffes mit vollständig neuen Eigenschaften veranlaßt wird. Die Veränderungen des Zustandes eines Stoffes, bei denen ie Materie desselben an sich keine Umwandlung erleidet, gehören in as Gebiet der Physik, die Veränderungen, welche auf einer tiefer reifenden Umgestaltung, einer stofflichen Metamorphose beruhen, dagegen in das Gebiet der Chemie (vgl. auch S. 7).

Bringt man z. B. ein Stück metallischen Eisens in Berührung mit einem lagneten, so wird ersterem die Fähigkeit erteilt, kleine Eisenteilchen anziehen — es ist magnetisch geworden. Durch diese Veränderung des ustandes hat jenes Eisenstück stofflich keinerlei Umwandlung erlitten, es t metallisches Eisen geblieben, welches in seinen sonstigen Eigenschaften ch nicht im mindesten vom gewöhnlichen Eisen unterscheidet. Läßt man agegen ein Stück Eisen längere Zeit an feuchter Luft liegen, so überzieht es :h allmählich mit einer rotbraunen Schicht — es rostet. Jener Rost ist in metallisches Eisen mehr; letzteres hat vielmehr durch die Einwirkung r feuchten Atmosphäre eine tief eingreifende Veränderung, eine stoffliche etamorphose erlitten. Die Veränderung, welche das Eisen durch die Berühng mit dem Magneten erleidet, die, wie die Erfahrung lehrt, nur eine

---

[1]) Als Stoff (Materie, Substanz, „chemischer Körper") bezeichnet man alles gbare, in sich Gleichartige, wobei man von dessen äußerer Form absieht, z. B. wefel, Eisen, Zucker, Glas. Als Körper bezeichnet man im allgemeinen die rer Beobachtung zugänglichen Gegenstände, unter Berücksichtigung ihrer äußeren talt, z. B. eine Schwefelstange, eine Eisenkugel, eine Glasschale.


LANE
MEDICAL
LIBRARY

der Vegetation und der Tierwelt regelmäßig in der Natur vollzieht, alle diese Erscheinungen finden nur eine Erklärung durch die Chemie. Mit dem Aufschwunge der Chemie steht das Emporblühen eines beträchtlichen Teiles der Gewerbe und der Industrie in unmittelbarster Beziehung, mit ihrer Entfaltung erhielten Pharmazie, Technik, Landwirtschaft usw. eine wichtige, unentbehrliche Stütze.

Bei einer derartigen Ausdehnung und Vielseitigkeit des chemischen Gebietes mußte sich naturgemäß die Notwendigkeit einer Teilung desselben, je nach den Zwecken, die bei dem Studium der stofflichen Veränderungen der Materie verfolgt werden, fühlbar machen. Man unterscheidet daher zunächst zwischen allgemeiner oder theoretischer Chemie und zwischen praktischer oder angewandter Chemie. Während erstere das Gesamtgebiet des chemischen Wissens umfaßt, die Eigenschaften der Stoffe und das Verhalten derselben gegeneinander erörtert und auf Gesetze zurückzuführen sucht, ohne jedoch dabei Rücksicht zu nehmen auf die Anwendung der hierbei erzielten Resultate, ist es gerade die Aufgabe der praktischen oder angewandten Chemie, diese theoretischen Forschungen auf anderen Gebieten praktisch zu verwerten. Je nach der Art des wissenschaftlichen oder praktischen Gebietes, auf welchem die Chemie zur Anwendung gelangt, zerfällt die praktische oder angewandte Chemie weiter in physiologische Chemie, wenn sie sich mit dem Studium der chemischen Vorgänge im Organismus des Tieres oder der Pflanze beschäftigt; in Agrikulturchemie, in Nahrungsmittelchemie, in mineralogische, analytische, technische, pharmazeutische Chemie, je nachdem sie eine Anwendung als Hilfswissenschaft auf dem Gebiete der Landwirtschaft, zur Prüfung der Nahrungs- und Genußmittel, in der Mineralogie, der Analyse, der Technik oder der Pharmazie findet.

Als ein Teil der theoretischen Chemie ist die auf den Grenzgebieten zwischen Physik und Chemie sich bewegende physikalische Chemie zu betrachten, deren Forschungen in der Neuzeit besonders fruchtbringend zur Erklärung chemischer Vorgänge gewirkt haben. Die nicht minder wichtige Elektrochemie, welche sich besonders mit den durch den elektrischen Strom bewirkten chemischen Umwandlungen beschäftigt, bildet sowohl einen Teil der theoretischen, als auch der praktischen Chemie.

Unter pharmazeutischer Chemie, die den speziellen Gegenstand des vorliegenden Buches bilden soll, ist die Chemie in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmazie zu verstehen, deren Aufgabe es somit sein wird, die Stoffe, welche entweder direkt oder indirekt eine Anwendung zu Heilzwecken finden, in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten näher zu charakterisieren, sowie die Darstellungs- und Prüfungsmethoden derselben einer eingehenderen Besprechung zu unterwerfen. Wenn ferner hierbei zwischen einem anorganischen und einem organischen Teile der Chemie unterschieden wird, so ist eine derartige Teilung eine ziemlich willkürliche, die jedoch im Inter-

esse der Übersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums geb(erscheint.

In dem organischen Teile dieses Buches werden, da die Zahl Verbindungen des Kohlenstoffs eine außerordentlich große ist, diese, mit traditioneller Ausnahme des Kohlenstoffs selbst und wenigen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, eine gehende Betrachtung finden, wogegen in dem vorliegenden anorg schen Teile die übrigen bis jetzt bekannten einfachen Stoffe und sich davon ableitenden Verbindungen eine Erörterung erfahren so

Natur der Materie.

Atomistische Hypothese.

Die Natur und die Konstitution der Materie ist von den frühe Zeiten an der Gegenstand häufiger Diskussionen gewesen, ohne man jedoch bisher diese so oft ventilierte Frage über den Bereich Hypothese hinaus gehoben hat[1]). Die gegenwärtig allgemein a tierte Ansicht, welche bisher am besten Rechenschaft gibt über physikalischen und chemischen Veränderungen der Stoffe, ist die, man die Materie ansieht als eine Aneinanderlagerung außerorden vieler und außerordentlich kleiner, räumlich voneinander getren Teilchen. Ist aber die Materie als ein solches Konglomerat kl Massenteilchen zu betrachten, so ist auch anzunehmen, daß ma hierin zerlegen, sie teilen kann. In der Tat lehrt die Erfahrung, alle Stoffe teilbar sind, d. h. daß alle Stoffe sich mechanisch in in kleinere und kleinere Partikelchen zerlegen lassen. Es drängt jedoch hierbei die Frage auf: lassen sich jene Teilungen bis in Unendlichkeit fortsetzen, oder sind wir genötigt, hierfür eine Gr anzunehmen, über die hinaus eine gleichmäßige Zerlegung nicht ı möglich ist?

Das nähere Studium der Naturkörper lehrt, daß, soweit Erfahrung reicht, die Teilbarkeit der Stoffe wohl über die Gre sinnlicher Wahrnehmung hinaus, jedoch nicht bis in die Unendlic geht. Nur unter dieser Voraussetzung hat die Annahme einen daß in den chemischen Verbindungen die einzelnen Elemente noc solche, wenn auch in modifizierter Form, existieren (siehe dort). Teilbarkeit der Materie ist daher als eine begrenzte zu

---

[1]) Leukippos und Demokritos (500 v. Chr.) scheinen die ersten ge zu sein, welche in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und Wesen nach verschiedene, kleinste Teilchen annahmen, eine Ansicht, welche besonders durch Epikur (341 bis 270 v. Chr.), der diese kleinsten Teilche Atome bezeichnete, weiter ausgebildet wurde. Die faktische Begründung Hypothese geschah erst durch Dalton (1804) auf Grund des Gesetzes der konst oder multiplen Proportionen (s. d.). Die Allgemeingültigkeit des Gesetzes der bindungsgewichte, der wichtigsten Konsequenz der Atomhypothese, ist besc durch Berzelius (1810) bewiesen worden.

trachten. Diese letzten, physikalisch nicht mehr weiter teilbaren Massenteilchen, aus denen wir uns die Materie bestehend denken, bezeichnet man als Moleküle, abgeleitet von *molecula*, dem Diminutivum von *moles*, die Masse.

Der Raum, welchen die Materie einnimmt, ist somit angefüllt von Molekülen. Dieselben sind jedoch nicht unmittelbar, nicht stetig, d. h. ohne jeden Zwischenraum aneinander gelagert, sondern sie sind als räumlich voneinander getrennt zu betrachten. Es ist somit die Materie kein absolut solides Ganzes, sondern durchsetzt von einer großen Anzahl unendlich kleiner Zwischenräume — von Molekül- oder Molekularzwischenräumen —, welche die einzelnen Massenteilchen — Moleküle — voneinander trennen.

Schon die Betrachtung einer Reihe von physikalischen Phänomenen, z. B. der verschiedenen Aggregatzustände eines und desselben Stoffes, sowie des eigentümlichen Einflusses, welchen die Wärme auf die Stoffe ausübt, macht eine derartige Annahme über die Natur derselben unumgänglich notwendig. Erwärmen wir z. B. ein Stück Eisen, so beobachten wir, daß sich sein Volum vergrößert: es dehnt sich unter dem Einflusse der Wärme aus. Das Umgekehrte tritt ein, wenn die Temperatur desselben erniedrigt wird: das Volum verkleinert sich, es zieht sich zusammen. Worauf beruht diese Ausdehnung, beziehungsweise Zusammenziehung des Eisens? Sicherlich nicht auf einer Ausdehnung, bezüglich Zusammenziehung der einer weiteren Teilung nicht mehr fähigen Eisenmoleküle selbst, sondern nur auf einer Vergrößerung oder Verkleinerung der zwischen diesen kleinsten Massenteilchen befindlichen Zwischenräume. Die Moleküle haben somit unter dem Einfluß der Wärme das Bestreben, sich voneinander zu entfernen, und umgekehrt bei Temperaturerniedrigung, sich einander zu nähern. Nimmt man nun an, daß die einzelnen Moleküle eines Stoffes durch eine gewisse Kraft — Molekularanziehung, Kohäsion — zusammengehalten werden, so muß die Wärme in ihrem Einflusse in direktem Gegensatze hierzu stehen, indem sie die Molekularzwischenräume vergrößert und infolgedessen die zwischen den Molekülen tätige Anziehungskraft vermindert oder teilweise aufhebt. Es kann daher das Wesen der Ausdehnung eines Stoffes durch Wärme nur in der Erweiterung der zwischen den einzelnen Molekülen desselben befindlichen Räume bestehen, nicht etwa in einer Ausdehnung der Moleküle selbst; ebenso ist die durch Temperaturerniedrigung bedingte Volumverminderung nur auf eine Zusammenziehung, eine Kontraktion jener Molekularzwischenräume, zurückzuführen.

Auf denselben Ursachen beruhen die Volumverminderungen und Volumvermehrungen, die bei Vergrößerung oder Verringerung des auf einem Stoffe lastenden Druckes eintreten. Ähnlich verhält es sich auch mit den Veränderungen der sogenannten Aggregatzustände, dem Übergange eines festen Stoffes in den flüssigen oder gasförmigen Zustand, und umgekehrt (s. S. 22).

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

existieren kann. Die Atome sind im allgemeinen im freien Zustande nicht existenzfähig, wenn sie auch vorübergehend sich im freien Zustande befinden können (z. B. im statu nascendi und bei der Dissoziation, s. d.).

Nach den vorstehenden Erörterungen ist somit das Molekül als physikalische Einheit zu betrachten; als Bewegungserscheinungen der Moleküle sind die Entwickelung von Wärme, Licht, Elektrizität, Magnetismus usw. anzusprechen, so daß die Physik selbst als die Lehre vom Gleichgewicht und von der Bewegung der Moleküle definiert werden kann.

Die Atome dagegen bilden die chemische Einheit; die Chemie selbst kennzeichnet sich hierdurch als die Lehre von dem Aufbau der Atome zu Molekülen, bezüglich als die Lehre von dem Gleichgewicht und von der Bewegung der Atome im Molekül.

B. Allgemeine physikalische Beziehungen.

Obschon auf dem Gebiete der Chemie und der Physik mannigfache Verschiedenheiten bezüglich der Art der Beobachtung und Charakterisierung der Erscheinungen zu konstatieren sind, so lehrt doch eine überaus große Anzahl von Tatsachen, daß eine scharfe Teilung beider Gebiete nur eine willkürliche ist, da bald die Physik in das Feld der Chemie, bald die Chemie in das der Physik hinübergreift. Mehr als eine Theorie und wissenschaftliche Anschauungsweise, die zunächst nur auf chemischem Gebiete zur Entwickelung und Annahme kam, hat nach längerer oder kürzerer Zeit sich auch als notwendig auf dem der Physik herausgestellt. Umgekehrt hat sich eine Reihe rein physikalischer Grundsätze zum Verständnis der Chemie und zur bündigen Erklärung der auf diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen als unbedingt erforderlich erwiesen. So haben z. B. die Gesetze der Schwere der Kohäsion und Adhäsion, des Lichtes, der Elektrizität und in der Neuzeit in besonders fruchtbringender Weise die Lehren der mechanischen Wärmetheorie, sowie der Ionentheorie zur Erklärung chemischer Erscheinungen eine Anwendung gefunden. Es ist daher auch vom Standpunkte der Chemie aus unbedingt erforderlich, dem physikalischen Verhalten der Körper Rechnung zu tragen und bei der Charakterisierung der verschiedenen Stoffe nicht allein auf die chemischen Kennzeichen, sondern auch auf die physikalischen Eigentümlichkeiten derselben Rücksicht zu nehmen. Es mag daher im nachstehenden zunächst eine Erörterung der allgemeinen physikalischen Beziehungen der Stoffe, soweit es der Zweck des vorliegenden Buches erfordert, Platz finden.

Maß.

Wie bereits im vorstehenden erwähnt ist, nehmen alle Stoffe (Raum ein, sie haben also einen bestimmten, meßbaren Rauminhalt – Volum. Die lineare Einheit, welche man bis vor wenig mehr als drei zehnten [1]) in den verschiedenen Staaten den Maßen der Länge, der F und des Baumes zugrunde legte, war eine ziemlich willkürliche und sehr verschiedenartige. Erst seit gedachtem Zeitpunkte ist man in meisten Ländern übereingekommen, alle Maße auf eine gemeinsame li Einheit zu basieren, nämlich auf das ursprünglich französische Länger das Meter — le mètre (= 3,1862 preuß. Fuß).

Als Meter bezeichnet man die Länge des in Paris aufbewahrten einer Legierung von Platin und Iridium (s. d.) gefertigten und als No maß dienenden Stabes, welcher annähernd der zehnmillionste Teil Meridianquadranten [2]) der Erde ist. Um weitere Abstufungen dieser G einheit des Längenmaßes zu erhalten, wurde dasselbe einer Vervielfa und Teilung nach dem Decimalsystem unterworfen, und zwar gebra man für die decimale Multiplikation die griechischen Vorsatzwörter Deka Hekto- (100), Kilo- (1000); für die decimale Division dagegen die lateini Vorsatzwörter Deci- (10), Centi- (100), Milli- (1000).

In naher Beziehung zu dem Längenmaße steht das Flächenmaß, man für kleinere Flächen als Einheit das Quadratmeter — ein rechtw liges Viereck mit je ein Meter langen Seiten —, für größere Fläche Quadratdekameter = 10 × 10 = 100 Quadratmeter oder 1 Ar (= Quadratruten = 0,03916 Morgen) zugrunde legt.

Längenmaße.

Einheit: 1 Meter.

a) Mehrfache des Meters.		b) Teile des Meters.	
1 Meter . . . . . . =	1 m	1 Meter	1
1 Dekameter . . . . =	10 „	1 Decimeter	0,1
1 Hektometer . . . =	100 „	1 Centimeter	0,01
1 Kilometer . . . . =	1000 „	1 Millimeter	0,001

Flächenmaße.

Einheit: 1 Quadratmeter.

a) Mehrfache des Quadratmeters.		b) Teile des Quadratmeters.	
1 Ar . . . =	100 qm	1 Quadratmeter . . . =	1 q
1 Dekar . =	1 000 „	1 Quadratdecimeter. . =	0,01
1 Hektar . =	10 000 „	1 Quadratcentimeter . =	0,0001
1 Kilar. . =	100 000 „	1 Quadratmillimeter . =	0,000001

---

[1]) Die Maß- und Gewichtsordnung, deren Grundlage das Meter bildet, für den Norddeutschen Bund vom 17. August 1868; dieselbe trat jedoch erst s Kraft, und zwar für das Deutsche Reich, am 1. Januar 1872. In den Ap wurde das Grammgewicht am 1. Januar 1868 eingeführt.

[2]) Nach Clarke betrug die Länge des Erdquadranten im Jahre 188 10 Millionen Meter, sondern 10 001 869 Meter.

Als Einheit der Raummaße — Hohl- und Körpermaße — dient je nach der Größe der zu messenden Körper ein Würfel, welcher ein Quadratmeter zur Grundfläche hat = 1 Cubikmeter oder 1 Stere (= 32,346 Cubikfuß), oder ein Würfel, der auf dem hundertsten Teile jener Grundfläche sich erhebt = 1 Cubikdecimeter oder 1 Liter (= 0,87336 Quart = 55,89 Cubikzoll).

Hohl- oder Körpermaße.

Einheit: 1 Cubikdecimeter = 1 Liter.

a) Mehrfache des Liters.			b) Teile des Liters.		
1 Liter	=	1 l	1 Liter	=	1 l
1 Dekaliter	=	10 l	1 Deciliter	=	0,1 l
1 Hektoliter	=	100 l	1 Centiliter	=	0,01 l
1 Kiloliter oder			1 Milliliter oder		
1 Cubikmeter (cbm) . .	=	1000 l	1 Cubikcentimeter (ccm)	=	0,001 l

Wage und Gewicht.

Vermöge der Anziehungskraft, welche die Erde auf alle Körper und insbesondere auf die, welche sich auf ihrer Oberfläche befinden, ausübt — Schwerkraft, Gravitation — haben dieselben das Bestreben, sich dem Mittelpunkte derselben zu nähern. Werden die Körper durch irgend ein Hindernis, eine Unterlage usw., an diesem Bestreben gehindert, so müssen sie naturgemäß auf jenes Hindernis, auf jene Unterlage usw., einen Druck ausüben. Die Summe dieses Druckes, welchen ein Körper infolge dieser Anziehungskraft der Erde auf seine Unterlage ausübt, bezeichnet man als das Gewicht desselben — absolutes Gewicht.

Das Gewicht eines Körpers ist stets proportional seiner Masse, wobei unter letzterer das Produkt aus Volumen und Dichtigkeit zu verstehen ist. Zur genauen Bestimmung desselben dient die Wage, deren Theorie auf dem Gleichgewichte von Kraft und Last, einem auf dem Gebiete der Physik abzuhandelnden Gesetze, beruht.

Die Brauchbarkeit einer Wage hängt ab von ihrer Richtigkeit und ihrer Empfindlichkeit, worauf dieselbe daher vor dem Gebrauch zu prüfen ist.

Die Richtigkeit derselben wird durch folgende Umstände bedingt: 1. Der Schwerpunkt muß unter der Drehungsachse — dem Unterstützungspunkte — liegen. 2. Die Aufhängungspunkte der Wagschalen müssen mit der Drehungsachse — dem Unterstützungspunkte — in einer Ebene liegen. 3. Die Arme der Wage müssen gleich lang sein, die Aufhängungspunkte der Schalen gleich weit vom Unterstützungspunkte liegen.

Die Empfindlichkeit der Wage hängt dagegen hauptsächlich ab von der möglichst geringen Reibung der Schneiden in den betreffenden Pfannen, der hinlänglich nahen Lage des Schwerpunktes am Unterstützungspunkte, sowie von der möglichst leichten Konstruktion, unbeschadet natürlich der Festigkeit und Haltbarkeit derselben.

Bei der Prüfung einer chemischen Wage ist besonders auf folgendes zu achten: 1. Bei arretierter Wage muß der Zeiger gerade auf dem 0-Punkte der Skala stehen; 2. bei Aufhebung der Arretierung müssen die beiden Zapfen, auf denen der arretierte Balken ruht, diesen gleichzeitig loslassen; 3. schwingt die Wage frei, so dürfen die Schwingungsweiten nur langsam abnehmen, gleichgültig, ob die Wage belastet ist oder nicht; 4. bei der im

Gleichgewichte belasteten, frei schwingenden Wage müssen die Schwingun weiten auf beiden Seiten vom 0-Punkte der Skala gleich groß sein; 5. v tauscht man die sich im Gleichgewichte haltende Belastung der Wa so muß die Einstellung derselben die gleiche bleiben; 6. wird die W wiederholt arretiert und ausgelöst, so muß sie eine unveränderte Einstellu annehmen.

Die Bestimmung des Gewichtes eines Körpers geschieht auf die Wei daß man durch die Wage ermittelt, wieviel Masseneinheiten eines ande Körpers erforderlich sind, um dem von jenem auf seine Unterlage — eine Wagschale — ausgeübten Drucke das Gleichgewicht zu halten. hierzu erforderlichen Masseneinheiten anderer Körper sind behufs Erziel allgemein verständlicher Resultate konventioneller Natur, d. h. man übereingekommen, gewisse derartige Masseneinheiten als Norm festzuset um damit das Gewicht anderer Körper zu bemessen und auszudrück Diese Masseneinheiten bezeichnet man als Gewichte. Obschon wohl alle zivilisierten Völker der Gedanke nahe lag, eine gleiche Gewichtseinl den Gewichtssystemen zugrunde zu legen, so war dies doch bis vor we mehr als drei Jahrzehnten (s. S. 8) durchaus nicht der Fall, denn a auf gewichtlichem Gebiete herrschte dieselbe Verschiedenheit, dieselbe V wirrung wie in den Maßen. Erst der Neuzeit gebührt das Verdienst, du Einführung des früher französischen Gewichts, des Grammgewichts, E heitlichkeit auch in dieser Beziehung zu schaffen.

Als Einheit dieses Gewichtssystemes nahmen die Franzosen das Gewi eines ebenfalls in Paris, neben dem Normalmeterstabe (s. S. 8) aufbewahr Stückes Platin an, welches annähernd dem eines Liters Wasser von + (der Temperatur, bei welcher dasselbe seine größte Dichtigkeit besitzt) gle ist, und bezeichneten dessen tausendsten Teil als ein Gramm (von Gram dem Namen eines kleinen griechischen Gewichtes).

Durch decimale Multiplikation und Division dieser Gewichtseinh unter Voraussetzung der bereits bei den Maßen gebrauchten griechis und lateinischen Vorsilben, ergaben sich dann die übrigen Gewichte.

Gewichte.

Einheit: 1 Gramm.

a) Mehrfache des Gramms.		b) Teile des Gramms.	
1 Gramm . . . . . =	1 g	1 Gramm . . . . . =	1 g
1 Dekagramm . . . =	10 „	1 Decigramm . . . =	0,1 „
1 Hektogramm . . . =	100 „	1 Centigramm . . . =	0,01 „
1 Kilogramm (kg) . =	1000 „	1 Milligramm (mg) . =	0,001 „

Verhältnis anderer Maße und Gewichte zum Metermaß.

1 preuß. (rhein.) Fuß (= 12 Zoll à 12 Linien) = 0,31385 m
1 Pariser Fuß = 0,32484 m
1 engl. Fuß = 0,3048 m
1 Yard = 0,9144 m
1 Meter = 3,186 preuß. Fuß
1 „ = 3,078 Pariser Fuß
1 „ = 3,281 englische Fuß
1 geogr. Meile = 7420,4 m
1 deutsche Meile = 7500 m
1 engl. Seemeile = 1855 m
1 Werst (russisch) = 1067 m
1 preuß. Quadratfuß = 0,0985 qm
1 engl. Quadratfuß = 0,0929 qm
1 preuß. Morgen = 0,2553 ha
1 preuß. Quart = 1,145 l
1 Oxhoft = $1^1/_2$ Ohm = 3 Eimer = 6 Anker = 180 Quart.

1 bayerisch. Maß = 1,069 l
1 Gallone (= 4 Quarts = 8 Pints) = 4,543 l
1 Scheffel (= 16 Metzen) = 54,96 l
1 Wispel = 2 Malter à 12 Scheffel
1 Klafter (= 108 Cubikfuß) = 3,3389 cbm
1 preuß. Cubikfuß = 0,0309 cbm
1 preuß. Cubikzoll = 17,89 ccm
1 Zollvereinspfund = 500 g
1 preuß. Pfund = 467,71 g
1 engl. Pfund (Avoirdupois-Gewicht) = 453,59 g
1 engl. Pfund (Troy-Gewicht) = 373,24 g
1 Pud (russisch) = 16,3805 kg
1 Berkowetz (russisch) = 163,805 kg
1 Tonne = 1000 kg
1 preuß. Medizinalpfund = 350,78 g
1 bayerisch. Medizinalpfund = 360 g
1 preuß. Gran = 0,0609 g
1 bayerisch. Gran = 0,0625 g.

Früheres Medizinalgewicht.

Pfund	Unzen	Drachmen	Skrupel	Gran
1	12	96	288	5760
	1	8	24	480
		1	3	60
			1	20

Spezifisches Gewicht.

Nimmt man bei der Bestimmung des Gewichtes eines Körpers auch Rücksicht auf das Volum desselben, so gelangt man zu dessen **Volum- oder spezifischem Gewichte**. Unter der **Dichtigkeit** eines Stoffes versteht man das Verhältnis seines absoluten Gewichtes zu seinem Volum.

Alle Angaben, die wir über das spezifische Gewicht eines Stoffes machen, sind keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen, welche ausdrücken, wieviel mal schwerer oder leichter ein bestimmtes Volum eines Stoffes ist als das gleiche Volum eines anderen. Um gemeinverständliche Resultate zu erzielen, ist es daher erforderlich, das Verhältnis von Gewicht zu Volum eines bestimmten Stoffes als Einheit = 1 zugrunde zu legen. Man ist daher übereingekommen, bei der Angabe der spezifischen Gewichte von festen und flüssigen Stoffen das spezifische Gewicht des Wassers = 1,000 zu setzen, also zu ermitteln, wieviel mal schwerer ein bestimmtes Volum eines Stoffes ist als das eines gleichen Volums Wasser derselben Temperatur, wenn letzteres gleich 1,000 gesetzt wird. Wenn wir daher sagen, das spezifische Gewicht des Platins ist 21,5 oder das des Quecksilbers ist 13,6, so wollen wir damit nur ausdrücken, daß ein bestimmtes Volum Platin, z. B. 1 ccm, 21,5 mal, ein bestimmtes Volum Quecksilber, z. B. 1 ccm, 13,6 mal schwerer sei als ein gleiches Volum, 1 ccm, Wasser derselben Temperatur. Handelt es sich somit um die Ermittelung des spezifischen Gewichtes eines festen oder flüssigen Stoffes, so handelt es sich um nichts anderes, als um Ermittelung des Gewichtes eines bestimmten Volums desselben, wenn das Gewicht eines gleichen Volums Wasser bei derselben Temperatur = 1 beträgt.

Als konventionelle Einheit der spezifischen Gewichte gasförmiger Stoffe diente früher die atmosphärische Luft, jedoch hat man es in neuerer Zeit für zweckmäßiger erachtet, das spezifisch leichteste aller Gase, den Wasserstoff, als Einheit zu benutzen. Das spezifische Gewicht eines Gases ermitteln heißt also nichts anderes, als ermitteln, wieviel ein bestimmtes Volum desselben schwerer ist als ein gleiches Volum atmosphärischer Luft

oder Wasserstoff, je nachdem man das spezifische Gewicht dieses oder j Gases als Einheit (= 1) bei derselben Temperatur und dem gleichen Dr zugrunde legen will.

Ein wesentlicher, bei Bestimmungen von spezifischen Gewichte berücksichtigender Faktor ist die Temperatur der zu vergleiche Stoffe, da die Wärme das Volum derselben vermehrt, mithin deren Dic keit vermindert. Zwar bleibt das absolute Gewicht bei Zufuhr von W dasselbe, nicht aber das Gewicht des Volums oder das spezifische Gew welches sich in dem Maße ändert, als jenes sich vermehrt oder vermin Während z. B. 1 ccm Wasser von $+4^{0}$ (der größten Dichtigkeit) 1 g w besitzt dasselbe Volum bei 20^{0} nur noch ein Gewicht von 0,9982 g. E also das spezifische Gewicht des Wassers bei $+4^{0}$ = 1,00, bei 20^{0}, u Zugrundelegung letzterer Einheit, = 0,9982. Anders verhält es sich dem absoluten Gewicht. Jenes Gramm Wasser, welches bei $+4^{0}$ ein C centimeter ausfüllt, wiegt immer ein Gramm, es wird nicht schwerer nicht leichter, wenn auch die Temperatur erniedrigt oder erhöht wird. sein Volum erleidet hierbei eine Veränderung, mithin auch nur das das betreffende Gewicht, nämlich das spezifische oder Volumgewicht. Das ist im allgemeinen um so niedriger, je höher die Temperatur, um so h je niedriger dieselbe ist, oder mit anderen Worten, das spezifische wicht fester und flüssiger Stoffe verhält sich umgekehrt portional den durch den Wechsel der Temperatur her geführten Volumsänderungen. Dasselbe gilt bei gasförmigen St nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, d Veränderung ebenso wie die der Temperatur bald eine Vermehrung, eine Verminderung des Volums und dadurch eine Verschiedenheit in spezifischen Gewichte veranlassen kann. Es ist somit bei Bestimmunge spezifischen Gewichten fester und flüssiger Stoffe die betreffende peratur, bei der Ermittelung des spezifischen Gewichtes von gasförm Stoffen dagegen Temperatur und Druck zu berücksichtigen.

Als Normaltemperatur für das als Einheit dienende Wasser wählt meist $+4^{0}$ oder $+15^{0}$ C, für Luft, bzw. Wasserstoff 0^{0} und 760 mm D

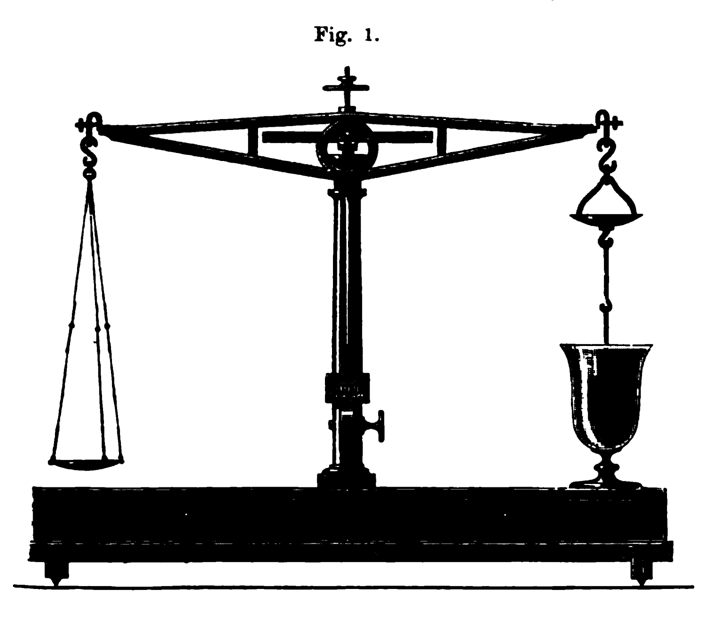
Ermittelung des spezifischen Gewichtes.

I. Feste Stoffe.

Die meisten Methoden, welche zur Bestimmung des spezifische wichtes fester Stoffe dienen, basieren auf dem Erfahrungssatze, da Körper, welcher innerhalb einer Flüssigkeit gewogen wird, gerade so an seinem absoluten Gewichte verliert, als das Volum der Flüssigkeit w welche der Körper verdrängte. (Archimedes' Prinzip.) Wiegt ein Cubikcentimeter Platin 21,5 g, so beträgt das Gewicht desselben dem Einsenken in Wasser nur 20,5 g, es muß also 21,5 — 20,5 = 1 Gewicht des gleichen Volums, eines Cubikcentimeters Wasser sein. I man daher das absolute Gewicht eines Cubikcentimeters Platin, sowi eines Cubikcentimeters Wasser, so wird man auch leicht das Verhä in dem beide zueinander stehen, oder ihr spezifisches Gewicht finden dem man einfach ersteres durch letzteres dividiert. Es ergibt sich das spezifische Gewicht des Platins als $\frac{21,5}{1} = 21,5$. Zur Ausführung artiger Bestimmungen bedient man sich der hydrostatischen W

deren Einrichtung nachstehende Fig. 1 veranschaulicht. Der Körper, dessen spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, wird zu diesem Zwecke mittels eines Pferdehaares oder mittels eines äußerst feinen Platin- oder Golddrahtes an dem Häkchen der kürzeren Wagschale befestigt und alsdann das absolute Gewicht desselben durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale bestimmt (g). Hierauf läßt man den fraglichen Körper in Wasser von Lufttemperatur (t) eintauchen und stellt sodann durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Wagschale das Gleichgewicht wieder her. Da die hierzu erforderliche Gewichtsmenge g' das Gewicht eines gleich großen Volums Wasser bei der nämlichen Temperatur ausdrückt,

Fig. 1.



so ergibt sich das spezifische Gewicht des fraglichen Körpers bei der Temperatur (t) als $\frac{g}{g'}$.

Bezüglich der Modifikationen obiger Bestimmungsmethode für Stoffe, welche leichter sind als Wasser, oder welche sich darin lösen oder sich damit zersetzen, sowie über weitere Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung fester Stoffe sind die Lehrbücher der Physik zu befragen.

II. Flüssige Stoffe.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit kann geschehen entweder direkt, d. h. durch unmittelbaren Vergleich der Gewichte gleicher Volume Wasser und der auf das spezifische Gewicht zu prüfenden Flüssigkeit, mittels des sogenannten Pyknometers, oder indirekt, d. h. durch deren mittelbaren Vergleich, unter Anwendung von Senkwagen, Aräometern, oder der Mohrschen Wage.

Die Pyknometer bestehen aus dünnwandigen Glasfläschchen, welche entweder mit eingeriebenem, kapillar durchbohrtem Glasstopfen (Fig. 2 a. f. S.)

oder direkt mit einem Thermometer (Fig. 3) verschlossen werden; der wichtsinhalt derselben an Wasser pflegt für eine bestimmte Tempen (15° oder 17,5° C) ein für allemal nau bestimmt zu sein. Soll das s fische Gewicht einer anderen Flü keit bestimmt werden, so wird trockene Gläschen mit derselben ständig (Fig. 2), bezüglich bis Marke *m* (Fig. 3) angefüllt und einer Temperatur, die der festgeste (15° oder 17,5° C) entspricht, gewo Dividiert man dann letzteres Gew durch ersteres, so ergibt der Quo das spezifische Gewicht der fragli Flüssigkeit bei der betreffenden Te ratur. Wog z. B. der Inhalt des Fl chens bei 15° C an Wasser 15,2 g der gleiche Inhalt an Chloroform 15° C 22,7 g, so ist $\frac{22,7}{15,2} = 1,493$ spezifische Gewicht des Chlorof bei einer Temperatur von 15° C.

Fig. 2.



Fig. 3.



Obschon diese Art der spezifis Gewichtsbestimmung für alle Fl keiten Anwendung finden kann ist dieselbe doch vielfach in der P durch mittelbare oder indirekte thoden ersetzt worden. Eine de häufigsten zur Anwendung gebra indirekten Bestimmungsmethoden i mittels der sogenannten **Senkwa** oder **Aräometer** auszuführende

Die Aräometer sind aus dü Glase angefertigte, innen hohl strumente, deren Bestimmung is Flüssigkeiten zu schwimmen. Ihr wendung basiert auf dem Erfahr satze, daß ein in einer Flüssi schwimmender Körper in derselbe so tiefer einsinkt, je geringer die tigkeit oder das spezifische Gewich betreffenden Flüssigkeit ist, un weniger dagegen einsinkt, je l letzteres ist.

Ihrer spezielleren Einrichtung unterscheidet man Aräometer mit änderlichem Gewicht (Gewichts meter) und Aräometer mit u änderlichem Gewicht (Skalen meter).

Zu den Gewichtsaräometern gehört die **Fahrenheitsche Senkw** das **Wittstocksche Aräometer** und das **Hirschsche Normalaräom** Die Spindeln dieser Instrumente bestehen aus einem hohlen Glaskö

welcher unten mit einer passenden Menge Quecksilber derartig beschwert ist, daß derselbe stets aufrecht schwimmt. Nach oben zu verengt sich der Glaskörper zu einem Halse, welcher eine Marke, die den konstanten Punkt der Einsenkung bezeichnet, und einen zur Aufnahme der Gewichte bestimmten Teller trägt (Fig. 4). Das Gewicht der Spindel ist bekannt (650 Gewichtseinheiten), ebenso ist auch bekannt, wieviel Gewichtseinheiten (350) auf den Teller gelegt werden müssen, um die Spindel bei 15° C in reinem Wasser bis zur Marke einzusenken. Beide Gewichte zusammengenommen betragen also 1000 Gewichtseinheiten. Senkt man die Spindel anstatt in Wasser in eine andere Flüssigkeit ein, so wird man, falls dieselbe spezifisch leichter ist als Wasser, weniger, falls sie spezifisch schwerer ist als das Wasser, mehr Gewichtseinheiten auflegen müssen, um die Spindel bis zur Marke einzusenken. Das gesuchte spezifische Gewicht ergibt sich unmittelbar, wenn man das aufgelegte Gewicht (in Gewichtseinheiten) zum Gewichte der Spindel (650 Gewichtseinheiten) addiert. Gewöhnlich benutzt man zwei oder drei Spindeln, von denen die eine 650, die zweite 1000 und die dritte 1400 Gewichtseinheiten (à 0,04 g) wiegt. Die erste Spindel dient für Flüssigkeiten vom spezif. Gew. 0,650 bis 1,100, die zweite für solche vom spezif. Gew. 1,000 bis 1,600 und die dritte für solche vom spezif. Gew. 1,400 bis 2,300.

Fig. 4.

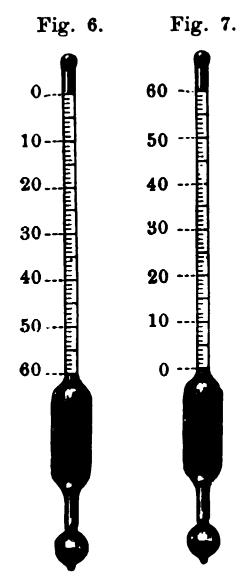
Fig. 5.

Häufiger als die Gewichtsaräometer sind die Skalenaräometer im Gebrauch. Es sind dies zylindrische, mit Luft gefüllte Glasgefäße, die unten in eine mit Quecksilber gefüllte Kugel, oben in eine röhrenförmige, geschlossene Verlängerung, welche innen die Skala trägt, auslaufen (Fig. 5). Ein solches Instrument wird um so tiefer in eine Flüssigkeit eintauchen, je weniger dicht dieselbe ist, und umgekehrt. An den Skalen des Aräometers sind Punkte markiert, bis zu denen dasselbe erfahrungsmäßig in Flüssigkeiten von bekanntem spezifischen Gewicht, bei einer bestimmten Temperatur (meist 15° C), eintaucht; letzteres ist an jenen Stellen notiert, so daß je nach dem Grade, in welchem das Instrument in einer beliebigen Flüssigkeit einsinkt, das spezifische Gewicht derselben bei jener Normaltemperatur, auf welche nötigenfalls die zu prüfende Flüssigkeit zuvor zu bringen ist, unmittelbar an der Skala abgelesen werden kann. Derartige Aräometer bezeichnet man als rationelle. Von diesen rationellen Aräometern unterscheiden sich die Aräometer mit empirischen Skalen insofern, als darauf die verschiedenen spezifischen Gewichte nur durch empirisch angenommene Grade markiert sind, welche erst durch entsprechende Tabellen auf das wirkliche spezifische Gewicht reduziert werden müssen. (Aräometer von Baumé, Cartier, Brix, Beck usw.)

Das in der Technik am meisten angewendete Aräometer mit empirischer Skala ist das von Baumé. Bei dem Bauméschen Aräometer, welches für

Flüssigkeiten bestimmt ist, die schwerer als Wasser sind, ist der Nullp durch Einsenken in reines Wasser, der zweite feste Punkt durch Einse in eine Lösung von 15 Tln. Kochsalz in 85 Tln. Wasser bestimmt. Abstand zwischen diesen beiden Punkten i 15 gleiche Teile, **Grade**, geteilt und diese lung dann nach unten zu in gleich großen ständen weiter fortgesetzt (Fig. 6). Bei den Bau schen Aräometern für leichtere Flüssigkeite Wasser ist der Punkt mit 0 bezeichnet, bi welchem dasselbe in einer 10prozentigen I salzlösung einsinkt, mit 10 dagegen der P bis zu dem es in reinem Wasser eintaucht. Raum zwischen beiden Punkten ist in 10 gl Teile geteilt und die Teilung alsdann über 10 aus noch in gleicher Weise um 50 Grade w fortgeführt (Fig. 7). Da die **Baumé**schen A meter nicht für eine bestimmte Normaltempe eingestellt sind, so geben die in der Praxis bräuchlichen Instrumente nicht selten voneina abweichende Werte. Nimmt man für eine 1l zentige Kochsalzlösung bei 12,5° C das spezif Gewicht 1,116 an, so ist das Verhältnis der G **Baumé** zu den spezifischen Gewichten folge (s. auch die Gehaltstabellen für Schwefelsäure petersäure usw.):

Fig. 6. Fig. 7.



Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser:

0° B	=	1,000	spezif.	Gew.
5° B	=	1,036	"	"
10° B	=	1,075	"	"
15° B	=	1,116	"	"
20° B	=	1,161	"	"
25° B	=	1,210	"	"
30° B	=	1,263	"	"
35° B	=	1,320	"	"
40° B	=	1,385	"	"
45° B	=	1,454	"	"
50° B	=	1,530	"	"
55° B	=	1,615	"	"
60° B	=	1,710	"	"
65° B	=	1,820	"	"
70° B	=	1,946	"	"

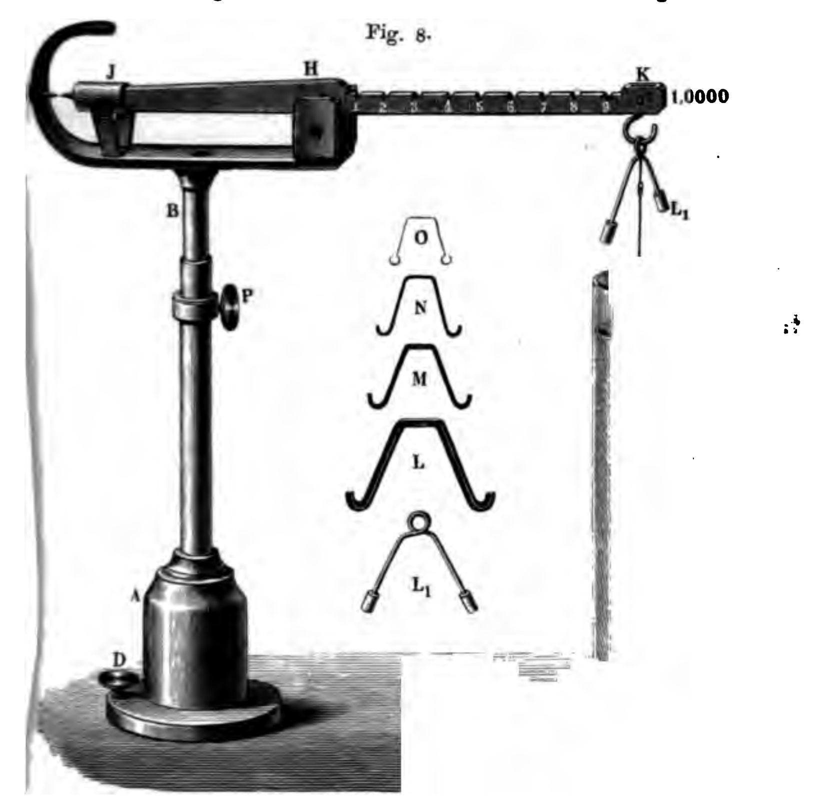
Für leichtere Flüssigkeiten al Wasser:

10° B	=	1,000	spezif.	Gew.
15° B	=	0,966	"	"
20° B	=	0,935	"	"
25° B	=	0,906	"	"
30° B	=	0,878	"	"
35° B	=	0,852	"	"
40° B	=	0,828	"	"
45° B	=	0,804	"	"
50° B	=	0,783	"	"
55° B	=	0,762	"	"
60° B	=	0,742	"	"

Ein weiterer, zur spezifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigke namentlich in der pharmazeutischen Praxis häufig angewendeter Ap ist die nach ihrem Erfinder benannte **Mohrsche** Wage. Dieselbe be auf dem Erfahrungssatze, daß jeder in eine Flüssigkeit eingetauchte Kö gerade so viel an Gewicht verliert, als das durch ihn verdrängte Flü keitsquantum wiegt. Läßt man nun ein und denselben Körper nacheina in verschiedene Flüssigkeiten eintauchen, so muß der hierbei auftret Gewichtsverlust proportional sein dem spezifischen Gewichte der betreffe Flüssigkeiten, da ja der verdrängte Flüssigkeitsraum überall der näm

war. Jede chemische Wage läßt sich leicht als Mohrsche Wage benutzen, wenn man an Stelle der einen Schale ein kleines Senkthermometer an einen feinen Platindraht anhängt, welches jedoch der anderen Schale genau das Gleichgewicht halten oder eventuell durch Auflegen von Gewichten dazu gebracht werden muß. Der Gewichtsverlust, welchen das Thermometer beim Einsenken in eine Flüssigkeit erleidet, wird durch Aufhängen von Gewichtshäkchen auf der zugehörigen, genau von der Schneide bis zum Aufhängungspunkte des Thermometers in 10 gleiche Teile geteilten Seite des Wagebalkens festgestellt. Diese Gewichtshäkchen haben gewöhnlich die

Fig. 8.



durch Fig. 8 angezeigte Gestalt und sind meistens in drei verschiedenen Schweren vorhanden. Die Häkchen L und L_1 sind so schwer, als der Gewichtsverlust des Thermometers in destilliertem Wasser beträgt, das Häkchen $M = {}^1/_{10}$ des Gewichts von L oder L_1, das Häkchen $N = {}^1/_{100}$, das Häkchen $O = {}^1/_{1000}$ desselben[1]).

Soll mit dieser Wage das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmt werden, so wird letztere in ein geeignetes zylindrisches Gefäß getan, das Senkthermometer eingetaucht und durch Auflegen der Gewichtshäkchen das

[1]) Das Häkchen L_1, welches dem Gewichte nach $= L$ ist, ist zu einer Öse zusammengebogen, um, anstatt auf Teilstrich 10, mit dem Senkthermometer in den am Ende des Balkens befindlichen Haken gehängt zu werden. L ($= L_1$) dient zur Markierung der ersten Decimalstelle.



$$x = \frac{P.(s - s')}{s.(s' - s'')};$$

x = das gesuchte Gewicht der zur Verdünnung erforderlichen Flüssigkeit; P = das Gewicht der zu verdünnenden Flüssigkeit; s = spez. Gewicht derselben; s' = das gewünschte spez. Gewicht; s'' = spez. Gewicht der Verdünnungsflüssigkeit.

Sollen z. B. 6525 g reiner Salzsäure vom spezif. Gew. 1,152 mit Wasser auf das spezif. Gew. 1,124 verdünnt werden, so würden sich die hierzu erforderlichen Mengen zu 1279 g ergeben:

$$x = \frac{6525.(1,152 - 1,124)}{1,152.(1,124 - 1)} = \frac{6525.0,028}{1,152.0,124} = 1279\,\text{g}.$$

III. Gasförmige Stoffe.

Wie bereits im vorstehenden erwähnt, wird bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte von Gasen oder Dämpfen entweder die Luft oder der Wasserstoff als Einheit zugrunde gelegt, und zwar bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 760 mm Quecksilberhöhe. Sind letztere Bedingungen andere, so pflegen die ermittelten Daten noch auf jene, den Normaldruck (760 mm) und die Normaltemperatur von 0°, reduziert zu werden (siehe unter Sauerstoff oder unter atmosphärischer Luft).

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines Gases wird ein geräumiger, seinem Inhalte dem Volum nach genau bekannter Glasballon mit trockener Luft, oder, nach dem Auspumpen mittels der Luftpumpe, mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt und gewogen. Wird dann bei derselben Temperatur und demselben Druck der Ballon durch die Luftpumpe wieder entleert, sodann mit dem zu bestimmenden Gase gefüllt und wieder gewogen, so läßt sich aus den ermittelten Zahlen leicht das spezifische Gewicht des betreffenden Gases berechnen.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Dämpfen unzersetzt siedender Flüssigkeiten oder ohne Zersetzung flüchtiger fester Körper, die Bestimmung der Dampfdichte, s. II. organ. Teil.

Über den Einfluß der Wärme auf die Eigenschaften der Stoffe.

Auf der Erfahrung, daß alle Stoffe, die festen, die flüssigen und die gasförmigen, durch Wärmeaufnahme ihr Volum vergrößern, sich ausdehnen, durch Wärmeverlust dasselbe im allgemeinen verkleinern, sich zusammenziehen, beruht die Einrichtung der Wärmemesser oder Thermometer. Diese Volumveränderung ist jedoch nur für gasförmige Stoffe eine gleichförmige, d. h. eine der Temperatur direkt proportionale. Bei Flüssigkeiten ist dies mit Ausnahme des Quecksilbers nicht der Fall und ebensowenig bei festen Stoffen. Es können somit genaue Wärmemessungen nur an der Ausdehnung eines Gases (Luftthermometer) oder an der des Quecksilbers (Quecksilberthermometer) gemacht werden. Letztere sind die gebräuchlichsten.

Die Quecksilberthermometer bestehen aus einem engen, der Länge nach gleich weiten, geschlossenen Glasrohr, welches am unteren Ende zu einer Kugel erweitert ist. Dasselbe ist teilweise mit Quecksilber gefüllt, der damit nicht angefüllte Raum dagegen luftleer. Mit einem derartigen Instrument mißt man die Temperatur eines Stoffes, indem man dasselbe in innige Berührung mit dem letzteren bringt und die Ausdehnung oder Verkürzung mißt, welche der Quecksilberfaden dadurch erleidet. Um dieses Steigen und

Sinken des Quecksilbers näher präzisieren zu können, war es erforderlich gewisse Temperaturen, bei denen das Quecksilber immer eine gleiche Aus dehnung erleidet, zugrunde zu legen. Es ist dies die Temperatur de schmelzenden Eises (Nullpunkt oder Gefrierpunkt) und die des Dampfes leb haft siedenden Wassers (Siedepunkt), beide bei Normaldruck von 760 mm Quecksilbersäule genommen. Den Schmelzpunkt des Eises bezeichnet ma mit 0°, den Punkt, bis zu welchem das Quecksilber beim längeren Eintauche des Thermometers in den Dampf des unter Normaldruck von 760 mm sieden den Wassers steigt, nach Celsius mit 100°, nach Réaumur mit 80°, s daß der Abstand zwischen Gefrier- und Siedepunkt (Fundamentalabstand nach Celsius in 100 Teile (Grade), nach Réaumur nur in 80 Teile ge teilt ist.

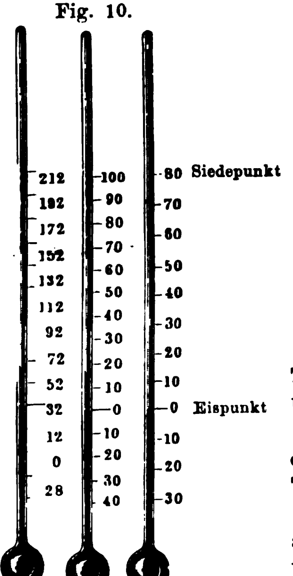
Das in England und in Amerika noch sehr gebräuchliche Fahren heitsche Thermometer bezeichnet den Gefrierpunkt des Wassers mit 32° den Siedepunkt des Wassers mit 212°, teilt also den Fundamentalabstand i 180 gleiche Teile. (Fahrenheit bestimmte den 0°-Punkt seiner Thermo meter durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz.)

100° C sind dem absoluten Werte nach somit gleich 80° R und gleic 180° F oder

$$5^\circ C = 4^\circ R = 9^\circ F.$$

Um aber die Angaben des einen Thermometers in die des andere überzuführen, hat man zu berücksichtigen, daß der Nullpunkt des Fah renheitschen Thermometers nicht mit dem des Celsiusschen und de Réaumurschen zusammenfällt. Folgende Gleichungen ermöglichen die Umrechnung:

Fig. 10.



Cels.° in Réaum.° $R^\circ = \frac{C^\circ \times 4}{5}$

Réaum.° in Cels.° $C^\circ = \frac{R^\circ \times 5}{4}$

Fahr.° in Réaum.° $R^\circ = \frac{(F^\circ - 32) \times 4}{9}$

Fahr.° in Cels.° $C^\circ = \frac{(F^\circ - 32) \times 5}{9}$

Réaum.° in Fahr.° $F^\circ = \frac{R^\circ \times 9}{4} + 32$

Cels.° in Fahr.° $F^\circ = \frac{C^\circ \times 9}{5} + 32.$

Der Nullpunkt der Fahrenheitsche Thermometerskala entspricht somit $-14^2/_9{}^\circ$ und $-17^7/_9{}^\circ$ C (Fig. 10).

Zur leichteren Vergleichung der verschi denen Thermometerskalen dient nebenstehen Tabelle.

Für Temperaturen, welche niedriger si als die des schmelzenden Eises, sowie für di welche über der des siedenden Wassers liege werden die Teilungen der Thermometerska über jene Punkte hinaus in denselben Abstandsgrößen, in welche der Fund mentalabstand zerlegt ist, fortgesetzt. Die Grade über 0 werden mit + (plu bezeichnet oder Wärmegrade genannt, die unter 0 mit — (minus) oder s Kältegrade charakterisiert.

Da das Quecksilber gegen + 360° siedet und bei — 39,4° erstarrt, so kann dasselbe nur innerhalb dieser Temperaturen und, wie die Erfahrung lehrt, auch nur innerhalb gewisser Abstände von diesen Grenztemperaturen zur Wärmemessung verwendet werden. Für höhere Temperaturen bedient man sich der Pyrometer, welche auf der Ausdehnung fester Körper durch Wärme beruhen (Platinpyrometer) oder, wie das von Wedgewood konstruierte, sich auf das Schwinden des Volums von Tonstückchen in der Hitze gründen. Für keramische Zwecke benutzt man zur Messung der Ofentemperatur häufig Schnitzel von Metallen oder Metalllegierungen, deren Schmelzpunkt bekannt ist. Auch haben Luftthermometer, sowie die durch hohe Temperaturen erzeugte Thermoelektrizität hierzu Verwendung gefunden. Zur Bestimmung von Temperaturen unter — 39° dienen die Luft- und Weingeistthermometer.

Da das Quecksilber oberhalb 150° C sich nicht mehr gleichmäßig ausdehnt, so gibt das Quecksilberthermometer über 150° C die Temperatur

C	R	F	R	C	F	F	R	C
0	0	32	— 5	— 6,25	+ 20,75	0	$-14^{2}/_{9}$	$-17^{7}/_{9}$
5	4	41	— 10	— 12,5	+ 9,5	10	$-9^{7}/_{9}$	$-12^{2}/_{9}$
10	8	50	— 15	— 18,75	— 1,75	20	$-5^{1}/_{3}$	$-6^{2}/_{3}$
15	12	59	— 20	— 25	— 13	30	$-0^{8}/_{9}$	$-1^{1}/_{9}$
20	16	68	— 25	— 31,25	— 24,25	40	$+3^{5}/_{9}$	$+4^{4}/_{9}$
25	20	77	0	0	32	50	8	10
30	24	86	5	6,25	43,25	60	$12^{4}/_{9}$	$15^{5}/_{9}$
35	28	95	10	12,5	54,5	70	$16^{8}/_{9}$	$21^{1}/_{9}$
40	32	104	15	18,75	65,75	80	$21^{1}/_{3}$	$26^{2}/_{3}$
45	36	113	20	25	77	90	$25^{7}/_{9}$	$32^{2}/_{9}$
50	40	122	25	31,25	88,25	100	$30^{2}/_{9}$	$37^{7}/_{9}$
55	44	131	30	37,5	99,5	110	$34^{2}/_{3}$	$43^{1}/_{3}$
60	48	140	35	43,75	110,75	120	$39^{1}/_{9}$	$48^{8}/_{9}$
65	52	149	40	50	122	130	$43^{5}/_{9}$	$54^{4}/_{9}$
70	56	158	45	56,25	133,25	140	48	60
75	60	167	50	62,5	144,5	150	$52^{4}/_{9}$	$65^{5}/_{9}$
80	64	176	55	68,75	155,75	160	$56^{8}/_{9}$	$71^{1}/_{9}$
85	68	185	60	75	167	170	$61^{1}/_{3}$	$76^{2}/_{3}$
90	72	194	65	81,25	178,25	180	$65^{7}/_{9}$	$82^{2}/_{9}$
95	76	203	70	87,5	189,5	190	$70^{2}/_{9}$	$87^{7}/_{9}$
100	80	212	75	93,75	200,75	200	$74^{2}/_{3}$	$93^{1}/_{3}$
			80	100	212	212	80	100

nicht mehr genau an. Bei genauen Bestimmungen sind daher die Grade des Quecksilberthermometers durch eine Korrektur in Grade des Luftthermometers zu verwandeln. Nach Magnus entsprechen 150° C des Quecksilberthermometers 148,74° des Luftthermometers; 200° C = 197,49°; 250° C = 245,39°; 300° C = 294,51°; 330° C = 320,92°. Bei genauen Temperaturbestimmungen ist es ferner erforderlich, sich von der Richtigkeit des anzuwendenden Thermometers zu überzeugen und zu diesem Zwecke den Nullpunkt und den Siedepunkt (100° C), sowie die richtige Kalibrierung des Thermometerrohrs durch eine vergleichende Temperaturbestimmung mit einem Normalthermometer zu kontrollieren.

Aggregatzustand.

Bei der Besprechung der Natur der Materie ist erläutert worden, daß alle Stoffe als Aneinanderlagerungen (Aggregate) von Molekülen zu betrachten sind, welche durch Kohäsion zusammengehalten werden. Der Zustand, in welchem sich ein Stoff als ein derartiges Aggregat befindet nennt man seinen Aggregatzustand. Man unterscheidet gewöhnlich derer drei, den festen, den flüssigen und den dampf- oder gasförmigen Aggregat zustand.

Der Aggregatzustand der Stoffe ist kein absoluter, sondern ein relativer veränderlicher, indem ein und derselbe Stoff bald fest, bald flüssig, bal gasförmig sein kann. So ist z. B. das Quecksilber gewöhnlich ein flüssige Stoff, welcher jedoch sowohl in den festen (— 39,4°), als auch in den ga förmigen Aggregatzustand übergeführt werden kann (gegen + 360°). Es i sogar anzunehmen, daß jeder bei hoher Temperatur beständige Stoff unte bestimmten Bedingungen in alle drei Aggregatzustände überführbar ist. De Wechsel des Aggregatzustandes eines Stoffes wird bedingt durch eine Ve änderung der Temperatur und des Druckes.

Durch Erhöhung der Temperatur werden feste Stoffe flüssig, flüssig Stoffe dampfförmig. Umgekehrt können durch Temperaturerniedrigung ga förmige Stoffe zu Flüssigkeiten verdichtet werden; Flüssigkeiten zu feste Körpern erstarren. Ähnliche Veränderungen führt ein Wechsel des Druck herbei.

Die Temperatur sowohl, als auch die Stärke des Druckes, bei welch die verschiedenen Stoffe eine Veränderung des Aggregatzustandes erleide ist eine sehr verschiedene. Während einzelne feste Stoffe, wie z. B. d Gallium (30° C) und der Phosphor (44,3°), nur einer geringen Temperatu erhöhung bedürfen, um zu schmelzen, sind zur Verflüssigung anderer Sto die intensivsten Hitzegrade erforderlich (Platin, Gold usw.). Manche Ga oder Dämpfe verdichten sich schon bei einer Temperatur, welche nur wen niedriger ist als die des schmelzenden Eises, zu Flüssigkeiten (Schwefli säureanhydrid bei — 10° C), bei vielen anderen ist dagegen eine weit bede tendere Wärmeentziehung erforderlich (Chlor — 40°). Ähnliches gilt vo Druck.

Alle diese Veränderungen des Aggregatzustandes, mögen sie nun dur Veränderung der Temperatur oder des Druckes bewirkt werden, sind n zurückzuführen auf eine Veränderung des Lagerungs- und Bewegun zustandes der einzelnen Moleküle des betreffenden Stoffes. Der enge Z sammenhang der Einzelteilchen fester Körper findet in dem Umstande ei Erklärung, daß die zwischen diesen Teilchen wirkende Molekularanziehu infolge der großen Nähe, in welcher sich die einzelnen Moleküle zueinan befinden, eine große ist. Die Moleküle fester Stoffe befinden sich infol dessen in einer unveränderlichen, **stabilen Gleichgewichtslage** u können nur um diese schwingende Bewegungen ausführen, da die Bewegu der Einzelmoleküle, die **Molekularbewegung**, nicht groß genug ist, die Molekularanziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden. A festen Stoffe haben daher eine selbständige Gestalt, die sie auch dann b behalten, wenn eine äußere Kraft von nicht zu großer Stärke, z. B. Schwerkraft der Erde, auf dieselben einwirkt.

Die größere Beweglichkeit, welche den Einzelteilchen flüssiger St zukommt, wird bedingt durch die relativ größere Entfernung, in der sich denselben die Moleküle voneinander im Vergleich zu den festen Stof

befinden. Die zwischen den Einzelmolekülen flüssiger Stoffe tätige Anziehungskraft muß daher eine wesentlich geringere, die Verschiebbarkeit der Einzelteilchen mithin eine ungleich größere sein, als dies in den festen Stoffen der Fall ist. Da in dem flüssigen Aggregatzustande die Kraft der Molekularbewegung wohl die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden vermag, nicht dagegen die Gesamtanziehung (den inneren Zusammenhang) aufhebt, welche die übrigen Moleküle aufeinander ausüben, so befinden sich die Moleküle der flüssigen Stoffe in einer labilen Gleichgewichtslage. Die flüssigen Stoffe haben daher keine selbständige Gestalt, dieselbe hängt ab von der Form des Gefäßes, in welchem sich die Flüssigkeit befindet. Der Raum, den die Flüssigkeiten einnehmen, ist von dem Außendrucke fast unabhängig.

In den gasförmigen Stoffen sind die Einzelmoleküle noch weiter voneinander entfernt als in den festen und flüssigen; die zwischen den Einzelteilchen wirkende Anziehungskraft muß daher noch eine ungleich geringere sein, als dies bei letzteren Stoffen der Fall ist. Die hierdurch bedingte leichte Beweglichkeit und freiwillige Ausdehnung der Gase kann jedoch nicht herrühren von einer gegenseitigen Abstoßung der Moleküle, sondern kann mit Wahrscheinlichkeit nur dadurch verursacht werden, daß die den Stoffen in Gestalt von Wärme zugeführte innere Bewegung die Anziehungskraft sowohl der benachbarten, als auch die Gesamtanziehung der übrigen Moleküle derartig überwindet, daß denselben eine fortschreitende Bewegung erteilt wird. Die Moleküle gasförmiger Stoffe bewegen sich daher geradlinig durch den Raum, bis sie auf ein Hindernis stoßen, von dem sie gleich elastischen Körpern abprallen, um dann von neuem eine geradlinige Bewegung anzunehmen (dynamische oder kinetische Theorie der Gase[1]). Die gasförmigen Stoffe haben kein bestimmtes Volum; sie füllen jeden Raum, der ihnen zur Verfügung steht, gleichmäßig aus. Das Volum der Gase wird zum Unterschied von den festen und flüssigen Stoffen durch den Außendruck stark beeinflußt.

Daß die Moleküle der festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe sich überhaupt in Bewegung befinden, geht aus der konstanten Beziehung bezüglich der Wechselwirkung hervor, in der Wärme und Bewegung zueinander stehen. Da sich sowohl die Gesamtbewegung eines Körpers in Wärme, d. h. in Bewegung der kleinsten Teilchen desselben verwandeln, als auch umgekehrt sich diese unsichtbare Bewegung der kleinsten Teilchen, die Wärme, in sichtbare Gesamtbewegung umsetzen läßt, so ist die Wärme nur als eine Bewegungsform der Massenteilchen aufzufassen.

Während bei den festen Stoffen die einzelnen Teilchen sich nur schwingend oder rotierend um eine feste Gleichgewichtslage bewegen, sind bei den flüssigen Stoffen die einzelnen Teilchen aneinander vorbeigleitend oder rollend zu denken. Bei den dampfförmigen Stoffen bewegen sich die einzelnen Teilchen, losgelöst voneinander, geradlinig durch den Raum (s. oben).

Den Übergang zwischen den festen und den flüssigen Stoffen bilden die zähen oder plastischen Substanzen.

Die Temperatur, bei der ein fester Körper flüssig wird, bezeichnet man als den Schmelzpunkt desselben; die, bei welcher er dampfförmigen Zustand annimmt, als den Siedepunkt. Diejenige Temperatur, bei der eine

[1]) Bei 0° beträgt nach Maxwell die Molekulargeschwindigkeit in einer Sekunde für Sauerstoff 461 m, für Stickstoff 493 m, für Wasserstoff 1844 m, für Kohlensäureanhydrid 393 m.

Flüssigkeit fest wird, heißt der **Erstarrungspunkt**; die, bei welcher dampfförmiger Stoff sich in eine Flüssigkeit verwandelt, seine **Verdic tungstemperatur**.

Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt, sowie Verdichtungstem ratur erleiden eine Veränderung durch einen Wechsel des Druckes. So w z. B. der Siedepunkt erhöht durch eine Vermehrung des Druckes, her gedrückt durch eine Verminderung desselben. Der Schmelzpunkt wird du **mäßige** Erhöhung des äußeren Druckes nur wenig erhöht; der Erstarru punkt wird bei den meisten Flüssigkeiten durch Erhöhung des Dru erhöht, der des Wassers jedoch erniedrigt. Das Eis schmilzt unter Vol verringerung, die meisten festen Körper schmelzen dagegen unter Vol vergrößerung.

Sowohl die Erniedrigung des Siedepunktes durch eine Verminderung Luftdruckes — Luftverdünnung —, als auch die Erhöhung desselben du eine Vermehrung des Druckes finden eine praktische Anwendung. Ers um Flüssigkeiten zu verdampfen, welche bei ihrem normalen Siedepu schon eine Veränderung erleiden (z. B. das Verkochen des Zuckersirup dem sogenannten Vakuum), letztere, um Wirkungen zu erzielen, welche d normal siedende Flüssigkeiten nicht zu erreichen sind (z. B. das Kochen **Papinschen** Topfe).

Von weiterem Einfluß speziell auf den Siedepunkt und Erstarrungsp von Flüssigkeiten, selbst bei normalem Drucke, sind feste Stoffe, we darin aufgelöst sind. Während hierdurch der Siedepunkt um ein Betr liches erhöht wird, wird der Erstarrungspunkt entsprechend erniedrigt. gesättigte Auflösung von Kochsalz in Wasser (41,2 Tle. Salz auf 100 Wasser) siedet infolgedessen erst bei 108,4° C, wogegen eine Lösung dess Salzes, welche in 100 Tln. Wasser 25 Tle. davon enthält, erst bei — 15 gefriert. Man bedient sich solcher Salzlösungen, um in denselben Abda oder Destilliergefäße mit größerer Sicherheit auf eine verhältnismäßig Temperatur zu erwärmen, und bezeichnet sie dann als **Bäder**. So sp man von **Kochsalz-**, **Chlorzink-**, **Chlorcalciumbädern** usw., im Ge satz zu den **Wasserbädern**, in welchen eingesenkte Gefäße im Maxi die Temperatur des kochenden Wassers erreichen.

Name des Salzes	Gehalt an wasserfreiem Salz auf 100 Tle. Wasser	Siedepun
Chlorkalium: KCl	59,4	108,3°
Chlornatrium: $NaCl$	41,2	108,4°
Chlorammonium: NH^4Cl	88,9	114,2°
Chlorbaryum: $BaCl^2$	60,1	104,4°
Chlorstrontium: $SrCl^2$	117,5	117,8°
Chlorcalcium: $CaCl^2$	325	179,5°
Kaliumnitrat: KNO^3	335,1	115,9°
Natriumnitrat: $NaNO^3$	224,8	121°
Ammoniumnitrat: NH^4NO^3	2084	164°
Kaliumcarbonat: K^2CO^3	205	135°
Natriumcarbonat: Na^2CO^3	48,5	104,6°

Die vorstehende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger gesättigter Salzlösungen (**Legrand**).

Da sowohl der Schmelzpunkt, als auch der Siedepunkt eines Stoffes unter normalem Drucke ein vollständig konstanter und unveränderlicher ist, so bilden dieselben nicht allein charakteristische physikalische Eigenschaften desselben, sondern bieten auch für die Beurteilung der Reinheit der betreffenden Substanz wichtige Anhaltspunkte.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Substanzen, deren Schmelztemperatur innerhalb der Grenzen des Quecksilberthermometers liegt, pflegt in folgender Weise ausgeführt zu werden. Eine kleine Menge des

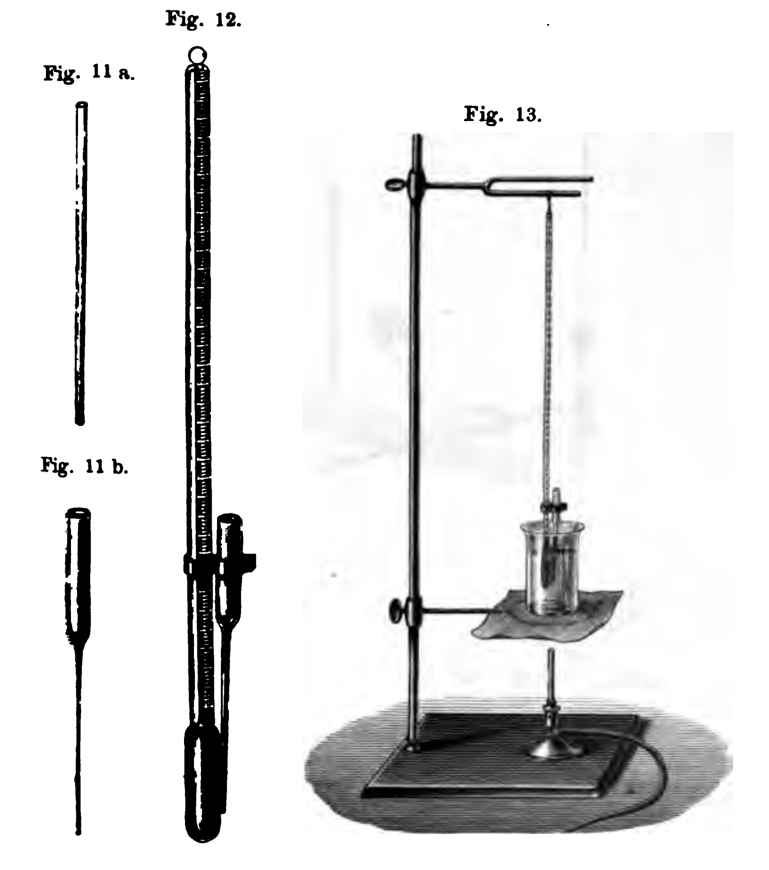


Fig. 11 a. Fig. 11 b. Fig. 12. Fig. 13.

betreffenden, zuvor zerriebenen und sorgfältig getrockneten Stoffes wird in den unteren Teil eines kapillar ausgezogenen, unten geschlossenen Röhrchens von beistehender Form gebracht (Fig. 11a oder b) und letzteres sodann an einem Quecksilberthermometer mittels eines Kautschukringes derartig befestigt, daß die Substanz in unmittelbarste Berührung mit der Thermometerkugel gelangt (Fig. 12). Die Menge der zur Schmelzpunktbestimmung verwendeten Substanz betrage nicht mehr, als, zusammengeklopft, in dem Kapillarrohr einer Länge von 0,5 bis 0,8 cm entspricht. Das so hergerichtete Thermometer wird dann in geeigneter Weise aufgehängt, in ein Becherglas

mit Wasser oder Schwefelsäure — je nach der Höhe des zu bestimme Schmelzpunktes — eingetaucht und letzteres durch eine untergestellte flamme (Fig. 13 a. v. S.), unter häufigem Umrühren des Inhaltes, l sam erhitzt. In dem Momente, wo der betreffende Stoff in Röhrchen schmilzt, das untere Ende desselben also vollständig durchsi wird, liest man die Temperatur des Thermometers als die des Sch punktes ab.

An Stelle des durch Fig. 13 illustrierten Schmelzpunktbestimm apparates läßt sich namentlich bei hochschmelzenden Körpern auch etwa 3 cm weites Reagenzglas verwenden, welches lose mit einem Kor den das Thermometer eingepaßt ist, verschlossen wird. Über weitere Meth

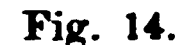


Fig. 14.

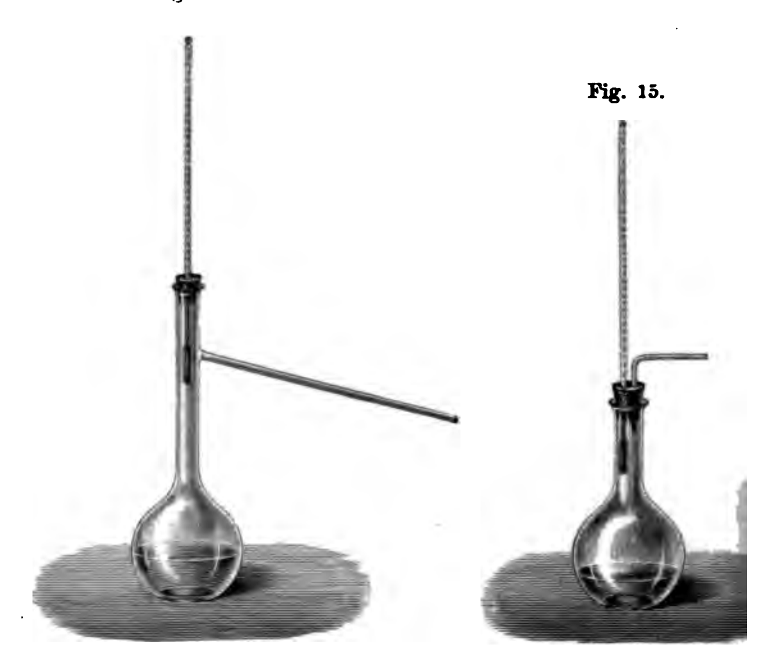


Fig. 15.

der Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie über die Schmelzpunktbestimm von Fetten und fettähnlichen Stoffen s. II. organ. Teil.

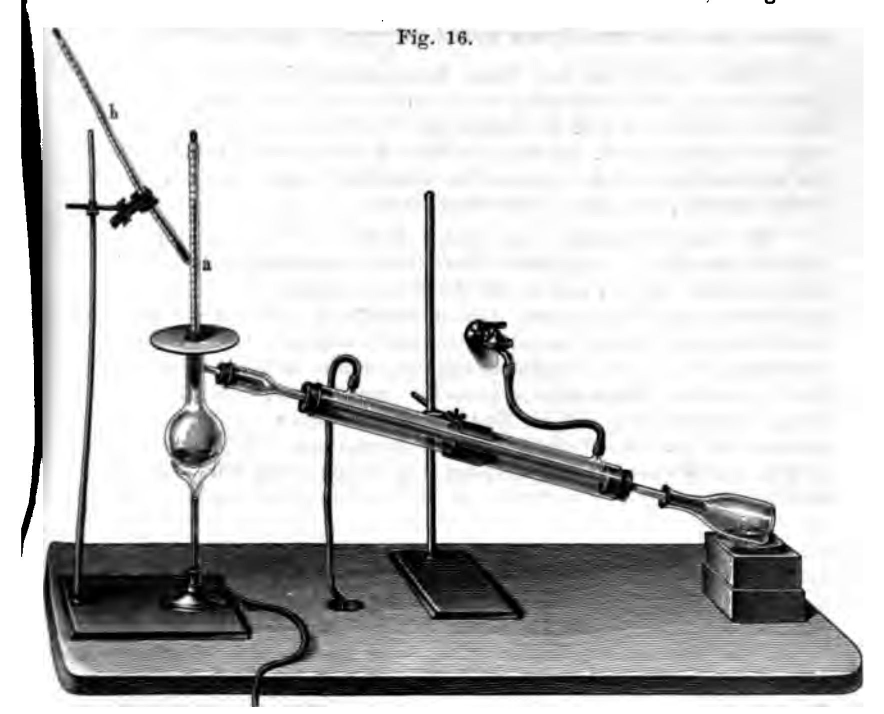
Bei genauen Schmelzpunktbestimmungen, besonders bei hochsch zenden Substanzen, ist es erforderlich, für den aus dem verwendeten : herausragenden Teil des Quecksilberfadens noch eine Korrektur v nehmen. Letzteres geschieht in ähnlicher Weise wie bei der Korrektu Siedepunktes (s. S. 27) — korrigierter Schmelzpunkt.

Um den Siedepunkt einer Flüssigkeit zu ermitteln, gießt dieselbe entweder in eine tubulierte Retorte oder in ein sogenanntes S kölbchen (Fig. 14) oder in Ermangelung dessen in einen gewöhnlichen, doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kolben (Fig. 15), in dessen Öffnung sich ein abwärts gebogenes Gasentbindungsrohr befindet. Man alsdann ein Thermometer so weit ein, daß es nicht in die Flüssigkeit taucht, sondern sich nur in dem Dampfraume befindet, ohne von siedenden Flüssigkeit berührt zu werden, und erhitzt hierauf auf dem D

setze zum lebhaften Sieden. Das Thermometer zeigt sodann direkt die Temperatur des Dampfes — den Siedepunkt — an.

Bei sehr genauen Siedepunktbestimmungen, besonders bei hochsiedenden Flüssigkeiten, bedarf der direkt beobachtete Siedepunkt noch einer Korrektur, da sich ein Teil des Quecksilberfadens nicht in dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, mithin weniger warm ist als das übrige Quecksilber des Thermometers. Zu diesem Zwecke legt man an das Thermometer *a* (Fig. 16) mittels eines Stativs ein zweites, verschiebbares Thermometer *b* derartig dicht an, daß das Quecksilbergefäß dieses Thermometers sich in der Mitte von dem beim Sieden außerhalb des Destillationsgefäßes

Fig. 16.



befindlichen Quecksilberfaden des Thermometers *a* befindet. Das Thermometer *b* ist durch eine Pappscheibe vor der strahlenden Wärme der Flamme zu schützen. Man beobachtet alsdann die Temperatur am Thermometer *a* und am Thermometer *b*, sowie die Länge des außerhalb des Destillationsgefäßes befindlichen Quecksilberfadens von *a*. Zeigt *a* die Temperatur T^0, *b* die Temperatur t^0, und ist die Länge des Quecksilberfadens $= N$, so ist zu dem direkt beobachteten Siedepunkte $N[(T-t) . 0{,}000154]$ zu addieren. 0,000154 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Glase für je 1° C. Angenommen, *a* habe 150° C, *b* 30° C angezeigt, und die Länge des aus dem Siedekolben herausragenden Quecksilberfadens habe 120° C umfaßt, so würde der korrigierte Siedepunkt $150 + 120\ [(150 - 30) . 0{,}000154] = 152{,}2^0$ C sein.

Die Korrektur des Siedepunktes läßt sich umgehen, wenn man durch Anwendung von sehr langhalsigen Siedekolben oder durch Benutzung von Thermometern, deren Skala erst bei 100° C oder 218° C (dem Siedepunkte

[illegible] hat sich der Quecksilberfaden gan[illegible] [illegible] befindet.

[illegible] auch durch den atmosphäri[illegible] [illegible] bei genauen Bestimmungen [illegible] 760 mm umgerechnet werden. [illegible] Genauigkeit, wenn man für je 2,[illegible] [illegible] bei dem normalen Barometerst[illegible] [illegible] bei niedrigerem Drucke diesen [illegible] Siedepunkte abzieht. [illegible] 748 mm Barometerstand = 1[illegible] $\left(\frac{760-748}{2,7}\right) \times 0,1 = 0,44^{0}$ hinzuzuf[illegible]

[illegible] festen Aggregatzustande in den flüssigen [illegible] man als **schmelzbare**; feste oder flüssige S[illegible] [illegible] Dampfform überführen lassen, als **flüch**[illegible] [illegible] die diese Eigenschaften unter Anwen[illegible] [illegible] stehenden Hilfsmittel nicht besitzen, als **n**[illegible] **nicht flüchtige**.

[illegible] eines festen Stoffes in den flüssigen Aggr[illegible] [illegible] in Dampfform verschwindet stets ein Teil [illegible] sowohl für die Wahrnehmung durch das Gefühl [illegible] meter. Genau dasselbe Quantum dieser **schein**[illegible] [illegible] kommt wieder zum Vorschein, sobald die betreffe[illegible] [illegible] ursprünglichen Aggregatzustand zurückverwandelt we[illegible] [illegible] Wärmemenge bezeichnet man als **latente**. Diese Ers[illegible] [illegible] auf die Zustandsveränderungen, welche die Mole[illegible] [illegible] Wechsel des Aggregatzustandes erleiden. Die für [illegible] Wärmemenge hat Verwendung zur Leistung [illegible] [illegible] es, welche die Molekularzwischenräume erweitert [illegible] eine erhöhte Beweglichkeit und Verschiebbarke[illegible] [illegible] bewegung — verleiht, worauf ja, wie vorstehend [illegible] änderung des Aggregatzustandes überhaupt beruht. [illegible] Moleküle die auf die angegebene Weise erhaltene Be[illegible] [illegible] Einflüsse (Abkühlung, stärkeren Druck) wieder [illegible] Molekularzwischenräume somit wieder die ursprüngl[illegible] [illegible] wird auch die als Kraft hierzu verwendete Wärmem[illegible] [illegible] wird frei und durch das Gefühl wieder wahrneh[illegible]

[illegible] Beispiel für dies Gebunden-, Latentwerden von W[illegible] [illegible] Aggregatzustandes ist folgendes: Mischt man [illegible] 1 kg Schnee von 0°, so schmilzt der Schnee und [illegible] von 0°. Alle Wärme also, welche das Wasser bei [illegible] auf 0° abgegeben hat, ist für das Thermometer [illegible] lediglich dazu verwendet worden, um den Schnee [illegible] festes Wasser von 0° in flüssiges Wasser von 0° zu

[illegible] Wärmemenge, welche ein Stoff bedarf, um aus einem Aggre[illegible] [illegible] den anderen übergeführt zu werden, bemißt man nach Wär[illegible] [illegible] **Kalorien**; hierunter ist die Wärmemenge zu verste[illegible] [illegible] um die Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf [illegible] [illegible] oder um die Temperatur von 1 g Wasser von 0° auf [illegible] [illegible] zu erhöhen.

Die Anzahl von Kalorien, welche zur Überführung der Gewichtseinheit eines Stoffes aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand erforderlich ist, bezeichnet man als Schmelzwärme des betreffenden Stoffes. Die Schmelzwärme des Eises, also die gebundene oder latente Wärme des Wassers, ist nach vorstehendem Beispiel gleich 79, da zur Schmelzung von 1 kg Schnee 79 Wärmeeinheiten (große Kalorien) erforderlich waren.

Ähnlich wie bei dem Schmelzen einer festen Substanz Wärme gebunden wird, so findet häufig auch eine Wärmebindung statt, wenn ein fester Stoff durch Auflösung in den flüssigen Zustand übergeführt wird. Die Moleküle

	Temperaturerniedrigung	
	von	bis
8 Tle. gepulverten Glaubersalzes mit 5 Tln. roher Salzsäure übergossen	+ 10° C	— 17° C
5 Tle. Glaubersalz, 4 Tle. verdünnter Schwefelsäure	+ 10° C	— 17° C
5 Tle. Salmiak, 5 Tle. Salpeter, 15 Tle. Wasser	+ 10° C	— 12° C
1 Tl. Salmiak, 1 Tl. Salpeter, 1 Tl. Wasser	+ 10° C	— 25° C
1 Tl. Ammoniumnitrat, 1 Tl. Wasser	+ 10° C	— 12° C
2 Tle. Schnee, 1 Tl. Ammoniumnitrat	0° C	— 17° C
2 Tle. Schnee, 1 Tl. Kochsalz	0° C	— 21° C
4 Tle. Schnee, 1 Tl. Chlorammonium	0° C	— 15° C
1 Tl. Schnee, 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure	— 7° C	— 50° C
4 Tle. Schnee, 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure	0° C	— 20° C
1 Tl. Schnee, 1 Tl. verdünnter Salpetersäure	— 7° C	— 40° C
1 Tl. Schnee, 2 Tle. kristallisierten Chlorcalciums	0° C	— 30° C
2 Tle. Schnee, 3 Tle. kristallisierten Chlorcalciums	0° C	— 40° C
1 Tl. Schnee, 1 Tl. Alkohol von 96 Proz.	+ 17,5° C	— 20° C
Festes Kohlensäureanhydrid und Äther	—	— 100° C

des festen Stoffes treten hierbei unter einem gewissen Drucke, dem Lösungsdrucke, in das Lösungsmittel ein, wobei Energie in Form von Wärme der Umgebung entzogen wird. Die Erniedrigung der Temperatur in der entstehenden Lösung ist um so größer, je reichlicher und je schneller die Lösung stattfindet. Eine noch bedeutendere Temperaturerniedrigung tritt ein beim Vermischen von leicht löslichen Salzen mit zerkleinertem Eis oder Schnee. In letzterem Falle wird das Eis durch das Lösungsbestreben des betreffenden Salzes zum Schmelzen gebracht und durch die hierbei latent werdende Wärme noch eine weitere Temperaturabnahme herbeigeführt. Auf diesem Verhalten beruhen die sogenannten Kältemischungen, von denen die in obenstehender Tabelle angegebenen die gebräuchlichsten sind. Um die in dieser Tabelle verzeichneten Kältegrade zu erzielen, ist es jedoch erforderlich, die betreffenden Substanzen fein gepulvert und in größerer Menge (1 kg und mehr) anzuwenden.

Tritt beim Auflösen eines festen Stoffes in Wasser Erwärmung ein, so rührt diese Erscheinung daher, daß derselbe Kristallwasser unter einer Wärmeentwickelung bindet, welche größer ist als der Wärmeverbrauch bei der Lösung selbst. Während z. B. das kristallisierte Chlorcalcium: $CaCl^2 + 6H^2O$, beim Lösen in Wasser eine starke Temperaturerniedrigung ver-

anlaßt, tritt beim Auflösen des wasserfreien Chlorcalciums: $CaCl^2$, eine star Erwärmung ein, da letzteres durch Aufnahme von Kristallwasser zunäch in erstere Verbindung übergeht. Während in dem ersteren Falle sich n ein physikalischer Prozeß vollzieht, findet in dem letzteren außerdem no ein rein chemischer Vorgang statt.

Auf der Veränderung des Aggregatzustandes durch Wechsel der Temp ratur beruht eine Reihe von chemischen Operationen, welche zu den wi tigsten und gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören.

Unter Schmelzen oder Schmelzprozessen versteht man die Üb führung eines oder mehrerer fester Stoffe in den flüssigen Aggregatzusta durch Zufuhr von Wärme. Der Zweck einer derartigen Operation kann verschiedener sein; z. B. die Trennung eines schmelzbaren Stoffes von ein unschmelzbaren oder nur sehr schwer schmelzbaren — Ausschmelz Aussaigern —, die Vereinigung zweier oder mehrerer Substanzen zu ei gleichmäßigen Masse — Legieren der Metalle —, die chemische V einigung verschiedener Stoffe zu einer neuen chemischen Verbindung u Geht nach der Beendigung des Schmelzprozesses die betreffende Masse wie in den festen Aggregatzustand über, so geschieht dies meistens nur lang und scheinbar ohne Temperaturerhöhung. Der Grund dieses nach Begriffen der latenten Wärme scheinbar anomalen Verhaltens ist in Umstande zu suchen, daß das Erstarren in der Regel gleichzeitig von schiedenen Punkten aus stattfindet und an diesen Stellen die zuerst gewordenen Teilchen ihre latente Wärme an die benachbarten abge welche dadurch noch einige Augenblicke flüssig gehalten werden, um d schließlich ebenso wie jene fest zu werden. Da das Erstarren in der geführten Weise ein allmähliches ist, so findet infolgedessen auch nur allmähliche Verteilung und Abgabe der latenten Wärme statt, ohne daß dieselbe durch eine merkliche Temperaturerhöhung fühlbar macht. An gestalten sich dagegen die Verhältnisse bei einem plötzlichen Erstarren d die ganze Masse. Erhitzt man z. B. Natriumacetat in einem Kölbchen schmilzt es in seinem Kristallwasser; läßt man sodann dasselbe, wäh der Hals des Kölbchens lose mit Baumwolle verstopft ist, langsam erka so bleibt es flüssig, trotzdem es die Temperatur der umgebenden Atmosp angenommen hat, es zeigt die Erscheinung der sogenannten Überschı zung. Läßt man aber einen Kristall von Natriumacetat hineinfallen erstarrt die ganze Masse auf einmal, und zwar unter starker Wä entwickelung.

Die Legierungen, welche als „erstarrte oder feste Lösungen" den festen Aggregatzustand eine ähnliche Rolle spielen wie die eigentli Lösungen für den flüssigen, zeigen meist einen Schmelzpunkt, welcher dem der Einzelbestandteile verschieden, häufig sogar wesentlich niedrige als derjenige des leichtschmelzbarsten der Bestandteile (Rosesches Me Auch Farbe und Dichtigkeit der an sich homogenen Legierungen entspre nicht den Mengenverhältnissen ihrer Einzelbestandteile: Unterschied von mechanischen Gemengen.

Verdunstung nennt man die Bildung von Dampf lediglich an Oberfläche einer Flüssigkeit, wogegen das Sieden sich dadurch l zeichnet, daß auch im Inneren der betreffenden Flüssigkeit Dampf gel wird.

Als Dämpfe bezeichnet man luftförmige Stoffe, welche bei gew licher Temperatur und unter normalem Drucke flüssig oder fest sind, also erst durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verminderung Druckes den luftförmigen Aggregatzustand angenommen haben.

Gase kennzeichnen sich dagegen dadurch, daß sie auch bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Drucke luftförmig sind. Man bezeichnete Gase früher als permanente, wenn es weder durch starken Druck, noch durch starke Abkühlung gelang, dieselben flüssig oder fest zu machen; als koerzible, wenn sie durch diese Mittel sich verdichten, kondensieren, d. h. in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandeln ließen. Nachdem es jedoch in der Neuzeit gelungen ist, auch den Wasserstoff, den Sauerstoff, den Stickstoff usw. zu verflüssigen und teilweise sogar in den festen Zustand überzuführen, ist der Begriff der permanenten Gase gefallen. Die scheinbare Permanenz gewisser Gase wurde durch den Umstand bedingt, daß man bei den Versuchen, dieselben zu verflüssigen, eine allgemeine Eigenschaft der Gase unberücksichtigt ließ, welche nach Andrews ihre kritische Temperatur genannt wird. Bei allen Gasen beobachtet man eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher sie selbst durch den stärksten Druck nicht verflüssigt werden können; umgekehrt werden alle Flüssigkeiten oberhalb derselben Temperatur, selbst unter dem stärksten Drucke, in Gase verwandelt — absolute Siedetemperatur. Kritischen Druck nennt man dagegen den Druck, unter welchem unterhalb der kritischen Temperatur eben noch eine Verflüssigung eintritt. Das Kohlensäureanhydrid, bei welchem diese Eigentümlichkeit zuerst beobachtet wurde, läßt sich z. B. oberhalb 32,5° C selbst durch den stärksten Druck nicht verflüssigen, während es unterhalb dieser Temperatur leicht zu einer Flüssigkeit kondensiert werden kann. Zur Verdichtung von Gasen ist daher nicht allein starker Druck, sondern auch eine gleichzeitige starke Abkühlung erforderlich.

Wird der Druck, durch welchen ein Gas verflüssigt ist, plötzlich aufgehoben, so geht häufig ein Teil des verflüssigten Gases in den festen Aggregatzustand über, indem die zur Wiedervergasung erforderliche Wärme einem anderen Teile des verflüssigten Gases entzogen wird — Verdunstungskälte. Unter letzteren Bedingungen läßt sich z. B. das verflüssigte Kohlensäureanhydrid in festes Kohlensäureanhydrid, unter Erzeugung einer Temperatur von — 79°, verwandeln.

Die Verdunstung einer Flüssigkeit wird um so schneller vonstatten gehen, 1. je größer die verdunstende Oberfläche, 2. je höher die bei der Verdunstung obwaltende Temperatur, 3. je geringer der Druck, welcher durch die Atmosphäre darauf lastet, und schließlich 4. je kleiner das Quantum von Dämpfen ist, welches sich bereits in der Atmosphäre befindet. Diese Bedingungen sucht man bei den in den Laboratorien verwendeten Verdunstungsvorrichtungen möglichst einzuhalten.

Verdunstung findet statt, wenn man die zu verdunstende Flüssigkeit in flachen Schalen, leicht bedeckt, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt — freiwillige Verdunstung —, oder wenn man dieselbe in abgeschlossenen, lufterfüllten oder möglichst luftleer gemachten Räumen über Stoffen aufstellt, welche begierig Wasser anziehen (Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid usw.) und hierdurch die Verdunstung beschleunigen — Verdunstung im Exsikkator. Letztere Art der Verdunstung pflegt in der Weise zur Ausführung zu gelangen, daß man die Schale, welche die zu verdunstende Flüssigkeit enthält, über oder besser unter einem anderen flachen Gefäße, welches den wasserentziehenden Stoff enthält, aufstellt, beide Schalen dann auf eine abgeschliffene Glasplatte stellt und sie mit einer Glasglocke, die des besseren Verschlusses wegen an der Unterseite mit Fett oder Talg bestrichen ist, fest verschließt (Fig. 17 a. f. S.). Soll die Verdunstung im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist dieselbe Vor-

richtung nur auf dem Teller einer Luftpumpe aufzustellen und mit letzterer die in der Glocke befindliche Luft auszupumpen.

Durch Verdunstung wird Wärme gebunden, und zwar um so mehr um so wahrnehmbarer, je schneller die Verdunstung vonstatten geht Verdunstungskälte. Läßt man z. B. auf der Handfläche eine leicht flü tige Flüssigkeit verdunsten (Äther, Alkohol), so wird man das Gef der Kälte empfinden, weil der Hand die zum Verdampfen der Flüssig nötige Wärme entzogen wird. Die porösen Tonkrüge — Alcarazas deren man sich in Spanien usw. bedient, um Flüssigkeiten kühl zu hal

Fig. 17.



Fig. 18. Fig. 19.



verdanken ihre Anwendung der Verdunstungskälte der durch die porösen Wände hindurchsickernden und verdunstenden Flüssigkeit.

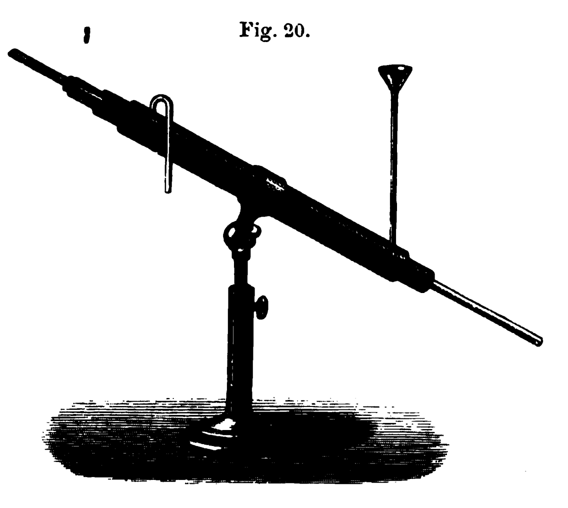
Eine noch größere Beschleunigung als durch Druckverminderung erfährt das Verdunsten durch Wärmezufuhr von außen — Abdampfen, Verdampfen —, und zwar um so mehr, je mehr sich die Temperatur der zu verdampfenden Flüssigkeit dem Siedepunkte derselben nähert.

Unter Sieden oder Kochen versteht man die Überführung einer Flüssigkeit in Dampf durch Erhitzen bis zu dem Punkte, wo die im Inneren derselben gebildeten Dampfblasen sich nicht mehr verdichten, sondern an die Oberfläche treten und hierdurch Aufwallen und Siedegeräusch v ursachen. Wird eine Flüssigkeit erwärmt, so können sich im Inneren d selben so lange keine Dämpfe bilden, als die Temperatur noch nicht des Siedepunktes erreicht hat. Der auf der erwärmten Flüssigkeit lasten Druck der Atmosphäre bewirkt, daß die unterhalb des Siedepunktes e stehenden Dampfblasen sich stets wieder verdichten, da dieselben erst in d Momente des Siedens eine solche Spannung — Expansivkraft — erlang welche imstande ist, dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht halten. Das Eigentümliche des Siedens oder Kochens einer Flüssigkeit best also einesteils darin, daß alle derselben zugeführte Wärme zur Dampfbildu verwendet wird, anderenteils, daß die Dämpfe sich nicht bloß an der Ob

fläche, sondern auch im Inneren der Flüssigkeit bilden, mithin eine Spannung besitzen, welche den Druck der Atmosphäre aushält. Je geringer somit der Atmosphärendruck ist, um so leichter und schneller wird eine Flüssigkeit zum Sieden kommen. Durch eine verstärkte Erhitzung wird wohl die Dampfbildung beschleunigt und vermehrt, nicht dagegen der Siedepunkt erhöht. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird nur dann erhöht, wenn der auf derselben lastende Druck durch irgend eine Vorrichtung eine Vermehrung erfährt (z. B. beim Kochen im Papinschen Topfe).

Wird das Verdampfen von Flüssigkeiten in Apparaten oder Gefäßen vorgenommen, welche gestatten, die entwickelten Dämpfe wieder in tropfbar flüssigen Zustand überzuführen und in letzterer Gestalt zu sammeln, so bezeichnet man eine derartige Operation als eine Destillation, die dazu verwendeten Apparate als Destillationsapparate. Die Destillation bezweckt, flüchtige Substanzen von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen zu scheiden. Die Einrichtung der Destillationsapparate ist je nach dem Grade der Flüchtigkeit des durch Destillation zu trennenden Stoffes eine verschiedene. Eine der einfachsten Vorrichtungen dieser Art ist die folgende:

Fig. 20.



Die zu destillierende Flüssigkeit wird in einer tubulierten Retorte, deren Hals in einer Vorlage steckt, auf dem Drahtnetze oder im Sandbade zum Sieden erhitzt. Die Abkühlung der Vorlage geschieht durch einfaches Eintauchen derselben in ein Gefäß mit kaltem Wasser oder indem man in geeigneter Weise ununterbrochen kaltes Wasser darauf fließen läßt. Diese Art der Abkühlung genügt bei der Destillation von Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedepunkt haben, deren Dämpfe also leicht wieder in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt — kondensiert — werden können (Salpetersäure, Schwefelsäure usw.). Sollen dagegen leicht flüchtige Substanzen der Destillation unterworfen werden, so ist die Verwendung besonderer, das Entweichen der Dämpfe möglichst vermeidender Kühlvorrichtungen erforderlich. Eine der brauchbarsten Vorrichtungen dieser Art ist der Liebigsche Kühler, welcher meistens die durch Fig. 18, 19 und 20 veranschaulichte Gestalt hat.

Zur Destillation in größerem Maßstabe, wie zur Bereitung destillierter Wässer, ätherischer Öle usw., finden sogenannte Destillierblasen Verwendung. Dieselben bestehen aus einer kupfernen Blase, in welcher die zu destillierende Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird, und einem zinnernen Helme, welcher die entweichenden Dämpfe in die Kühlvorrichtung leitet. Die durch Kondensation der Dämpfe in dem durch kaltes Wasser abgekühlten Kühlrohre gebildete Flüssigkeit — das Destillat — fließt alsdann in ein untergestelltes Gefäß ab.

Haben die Bestandteile einer Flüssigkeit, welche man der Destillation unterwerfen will, verschiedene Siedepunkte, so geht im allgemeinen bei Beginn der Destillation zunächst der flüchtigste Anteil über; allmählich steigt dann die Temperatur, bis sie schließlich bei dem Siedepunkte des am schwersten flüchtigen Bestandteiles anlangt. Fängt man die bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Flüssigkeiten gesondert auf, so bezeichnet man einen solchen Prozeß als **fraktionierte Destillation**. Da jedoch hierbei zwischen den einzelnen Siedepunkten scharfe Grenzen nicht vorhanden sind, so ist es behufs einer möglichst vollständigen Scheidung der einzelnen Bestandteile erforderlich, eine derartige Destillation mehrfach zu wiederholen.

Die fraktionierte Destillation wird wesentlich beschleunigt, wenn man den Siedekolben mit einem Kugelrohre (Fig. 21) oder mit einem Linnemannschen Destillationsaufsatz, welcher eine Anzahl Köpfchen aus Platindraht enthält (Fig. 22), versieht.

Um eine Flüssigkei im luftverdünnten Raume zu destillieren, paßt man dei mit dem Destillationsapparat in Verbindung stehendei Kühler *B* (Fig. 23) luftdicht in die Vorlage *A* ein unc verbindet letztere alsdann durch das Rohr *C* mit eine Wasserluftpumpe. Nachdem die Luft durch die Pump aus dem Apparate möglichst entfernt ist, erhitzt man die zu destillierend Flüssigkeit zum Sieden und läßt während der Destillation die Luftpumpe i Tätigkeit.



Fig. 22. Fig. 21. Fig. 23.

Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material flüssi ist, bezüglich sich bei dem Erhitzen verflüssigt, oder dasselbe sowohl v

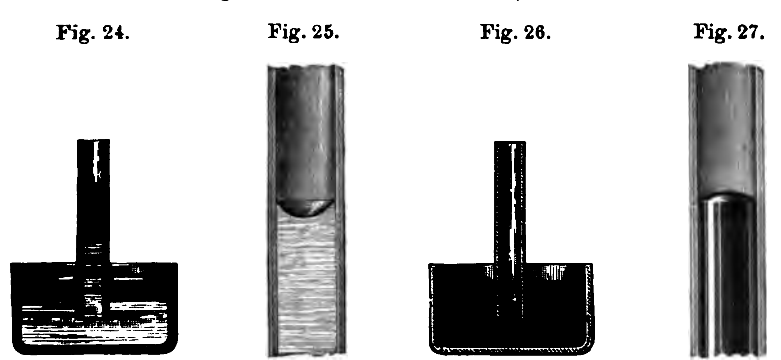
der Erhitzung, als auch während derselben fest ist, unterscheidet man zwischen nasser und trockener Destillation. Bei letzterer werden feste Substanzen in eisernen oder tönernen Retorten so weit erhitzt, daß sie eine Zersetzung erleiden und dadurch mehr oder minder flüchtige Destillate liefern — Destillation des Holzes, der Knochen, der Steinkohlen usw.

In naher Beziehung zur Destillation steht die Sublimation. Man bezeichnet hiermit die Überführung eines flüchtigen festen Stoffes in Dampfform und die Verdichtung dieser Dämpfe zu dem ursprünglichen festen Stoffe. Der Zweck der Sublimation besteht, ähnlich wie bei der Destillation, in der Trennung flüchtiger Stoffe von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen. Während jedoch der sublimierende Stoff — das Sublimat — stets fest ist, ist der destillierende — das Destillat — wenigstens zunächst, stets tropfbar flüssig. Erhitzt man z. B. ein Körnchen Salmiak in einem trockenen Reagenzglase, so verflüchtigt sich dasselbe, ohne jedoch vorher zu schmelzen — es sublimiert —, um sich an den kälteren Teilen des Glases wieder in fester Form abzusetzen.

Adhäsions- und Kohäsionserscheinungen.

Hält man zwei möglichst ebene Glas- oder Metallplatten fest aneinander, so bemerkt man, daß zu ihrer Trennung die Anwendung einer größeren oder geringeren Kraft erforderlich ist. Ähnliches macht sich bemerkbar bei Berührung fester Körper mit Flüssigkeiten. Diese Anziehungskraft, welche zwischen den Oberflächenteilchen verschiedener Stoffe bei der Berührung miteinander wirkt, bezeichnet man als Adhäsion, wogegen die Anziehungskraft, welche die kleinsten Teile eines und desselben Stoffes aufeinander ausüben, als Kohäsion bezeichnet wird. Häufig ist die Kraft der Adhäsion größer als die der Kohäsion; dies macht sich dadurch

Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27.



bemerkbar, daß ein Teil des einen Stoffes, der in Berührung mit einem anderen gebracht ist, an jenem haften bleibt. Tauchen wir z. B. einen Glasstab in Wasser ein, so beobachten wir beim Herausnehmen das Anhaften von Wasserteilchen — ein Benetztwerden. Wird dagegen ein Glasstab in Quecksilber eingesenkt und wieder herausgenommen, so findet kein Anhaften des Quecksilbers statt — Glas wird von Quecksilber nicht benetzt. Während in dem ersten Falle die Adhäsion die Kohäsion überwiegt, ist in dem zweiten die Adhäsionskraft schwächer, als die zwischen den einzelnen Quecksilberteilchen waltende Kohäsion.

In der Adhäsionskraft findet eine Reihe alltäglicher Erscheinungen eine einfache Erklärung. So z. B. das Schreiben mit Kreide, Bleistift oder Tinte, das Kitten, Leimen, Löten, das Versilbern, Vergolden usw. Ebenso ist eine Reihe chemischer Operationen, die zu den gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören, auf die Lehre von der Adhäsion zurückzuführen. Eine für den Chemiker besonders interessante Art der Adhäsion ist die **Kapillarität**. Man versteht hierunter das Bestreben von Flüssigkeiten, deren Adhäsion die Kohäsion der Einzelteilchen überwiegt, an den Flächen fester Körper, besonders in engen Röhrchen (Haarröhrchen, Kapillaren) emporzusteigen. Taucht man z. B. ein Glasröhrchen in Wasser ein, so steigt letzteres darin empor, und zwar um so höher, je enger das Röhrchen ist (Fig. 24 a. v. S.). Die Oberfläche einer derartigen Flüssigkeit, der **Meniskus** derselben, ist daher ein konkaver — **Kapillaraszension** (Fig. 25 a. v. S.). Anders verhält es sich bei Flüssigkeiten, bei denen die Kohäsion der einzelnen Teile größer ist als die Adhäsion zu festen Körpern. Taucht man ein Glasröhrchen in eine derartige Flüssigkeit, z. B. in Quecksilber, ein, so sinkt das Niveau in demselben, und zwar um so mehr, je enger das Rohr ist (Fig. 26 a. v. S.). Die Oberfläche einer solchen Flüssigkeit, der **Meniskus** derselben, ist infolgedessen ein konvexer — **Kapillardepression** (Fig. 27 a. v. S.). Da poröse Körper, wie Fließpapier, Leinwand, Filz, unglasierte Tonplatten usw., gleichsam aus einem System derartiger Kapillarröhrchen bestehen, so erklärt sich hierdurch die Kapillarität dieser Stoffe, sowie auch die Fähigkeit derselben, Flüssigkeiten aufzusaugen.



Fig. 28.

Übt die Flüssigkeit, welche mit derartigen porösen Körpern in Berührung gebracht wird, einen Druck auf letztere aus, so läßt sie sich durch die Poren derselben hindurchtreiben, und zwar wird dieses Hindurchsickern um so schneller vonstatten gehen, je poröser der zu durchdringende Stoff und je größer der darauf lastende Druck ist. Hierauf beruht das Kolieren und Filtrieren von Flüssigkeiten. Eine bei Filtration von dicken und schleimigen Flüssigkeiten sich besonders empfehlende Vorrichtung ist die der sogenannten Saugfilter (Fig. 28). Um das Zerreißen des Filters zu verhüten, ist in den Trichter *a* ein anschließender Platinkonus *b* eingelegt, in welchen dann das vollständig anschließende Filter *c* eingesetzt wird. Ist die zu filtrierende Flüssigkeit in das Filter *c* eingegossen, so wird durch Saugen mittels einer geeigneten Saugvorrichtung — Wasserluftpumpe oder in deren Ermangelung einfaches Saugen mit dem Munde —, welche an dem Rohre *d* angebracht ist, in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefäße *e* ein luftverdünnter Raum hergestellt und so durch Schaffung eines auf der zu filtrierenden Flüssigkeit lastenden Überdruckes die Filtration beschleunigt.

Der Platinkonus *b* läßt sich auch durch eine fein durchlöcherte, an die Wandungen des Trichters dicht anschließende Glas- oder Porzellanplatte ersetzen, auf welche dann an Stelle des Filters nur eine runde, die Platte wenig überragende, an die Wandung des Trichters dicht anschließende Filtrierpapierscheibe zu legen ist.

An Stelle einer Wasser-aftpumpe kann man sich ur Beschleunigung der Filtration auch eines einfachen Aspirators bedienen, wie ihn Fig. 29 darstellt. *A* und *B* sind zwei gleich große, etwa 3 bis 5 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn versehene Flaschen, von denen *A* mit Wasser gefüllt, *B* dagegen leer ist. Wird *A* möglichst hoch, *B* möglichst tief gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Kautschukrohr *a* aus *A* in *B* ausfließende Wasser eine Luftverdünnung in der oberen Flasche, die durch Verbindung derselben mit dem Filtrierapparat *C* zur Beschleunigung der Filtration benutzt werden kann. Ist das gesamte Wasser aus *A* ausgeflossen, so genügt ein Wechsel in der Stellung, ein Umtausch der beiden Flaschen, um den Aspirator von neuem in Tätigkeit zu setzen.

Fig. 29.



Bringt man zwei verschiedene Flüssigkeiten miteinander in direkte Berührung, so werden dieselben sich entweder vollständig miteinander mischen, wenn die Adhäsion die Kohäsion der einzelnen Teilchen überwiegt — Wasser und Weingeist —, oder sie werden, der Ruhe überlassen, sich alsbald wieder trennen und sich entsprechend ihrem spezifischen Gewichte übereinander lagern, sobald die Kohäsion eine größere ist als die Adhäsion — Wasser und Öl.



Die Mengung zweier mischbaren Flüssigkeiten vollzieht sich beim Schütteln oder Umrühren sehr schnell, sie findet aber auch statt bei vorsichtiger Schichtung der einzelnen Liquida. Schichtet man auf letzterwähnte Weise z. B. Wasser und Weingeist, so wird nach einiger Zeit eine gleichförmige Mischung der beiden Flüssigkeiten erfolgen. Diese Erscheinung der nach und nach eintretenden Mischung zweier Flüssigkeiten bezeichnet man mit dem Namen der Diffusion.



Fig. 30.

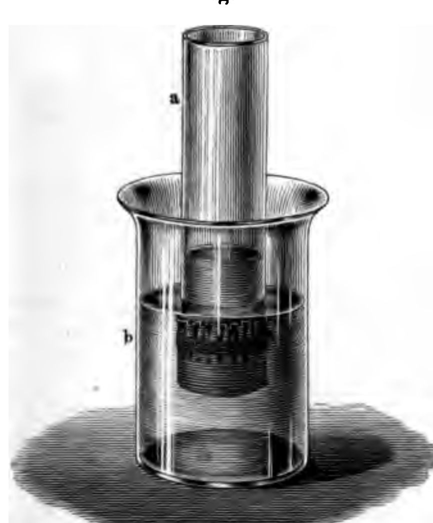


Fig. 31.



Die Diffusion von Flüssigkeiten vollzieht sich auch, wenn dieselben sich nicht in unmittelbarer Berührung befinden, sondern durch eine poröse Substanz (vegetabilische oder tierische Membran) getrennt sind. Da jedoch die Poren der Membran verschiedenen Flüssigkeiten mit verschiedener Leichtigkeit einen Durchgang gestatten, so muß die Menge der Flüssigkeit entweder auf der einen oder au der anderen Seite der Membra zunehmen. Bringt man z. B eine Kochsalzlösung in eine unten mit einer Membran ver schlossenen Zylinder *a* (Fig. 30 und stellt dann denselben der artig in ein Becherglas *b* mi Wasser, daß das Niveau de Flüssigkeiten innerhalb un außerhalb des Zylinders gleic hoch ist, so wird man nac einiger Zeit ein Steigen de Flüssigkeitsniveaus in dem Zy linder *a* beobachten. Umgekeh sinkt die Flüssigkeit in dem Zy linder, wenn sich die Salzlösun außerhalb und das Wasser inne halb desselben befindet. Diese Austausch von Flüssigkeit durch eine poröse Scheidewa bezeichnet man als Endosmo oder Diosmose. Das Diffusion vermögen verschiedener Su stanzen ist je nach der Nat derselben und der obwaltend Temperatur ein verschieden Kristallisierbare Stoffe — Kı stalloidsubstanzen — diffundieren leicht und schnell durch Membrane wogegen unkristallisierbare — Kolloidsubstanzen — entweder gar nic oder doch nur sehr schwer hindurchgelassen werden. Dieses ungleiche V halten genannter Substanzen kann zur Trennung derselben benutzt werd Der zu letzterem Zwecke zur Verwendung kommende Apparat heißt Di lysator, der Vorgang selbst Dialyse. Zur Ausführung der Dialyse v

schließt man das eine Ende eines zylindrischen Gefäßes (Fig. 31) straff mit feuchter tierischer Blase oder mit Pergamentpapier, bringt in das Innere desselben die zu dialysierende Flüssigkeit und taucht hierauf das Ganze in ein zweites, nur Wasser enthaltendes Gefäß ein. Überläßt man dann den so vorgerichteten Apparat sich selbst, so diffundieren nach kürzerer oder längerer Zeit alle Kristalloide in das äußere Wasser, wogegen die Kolloide vollständig in dem inneren Zylinder zurückbleiben. Auch Schweinsblasen oder unten zugebundene Pergamentpapierschläuche können hierzu Verwendung finden.

Ein ähnliches Verhalten wie Flüssigkeiten zeigen auch gasförmige Stoffe, wenn dieselben durch eine poröse Wand voneinander getrennt sind. Man bezeichnet letztere Erscheinung als Diffusion der Gase oder Gasdiffusion. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Dichtigkeit. Wasserstoff diffundiert daher viermal so rasch als Sauerstoff.

Lösungen.

Viele Flüssigkeiten besitzen die Fähigkeit, feste, flüssige und gasförmige Stoffe in sich aufzunehmen, ohne daß dabei eine direkt wahrnehmbare tiefer greifende chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff stattfindet. Die hierbei entstehenden, chemisch und physikalisch gleichartigen, homogenen, Flüssigkeiten bezeichnet man als Lösungen.

Der Lösungsvorgang wird von einigen Forschern (z. B. Dossios) als ein rein physikalischer, als eine Art Diffusion, betrachtet, von anderen (Berthelot, Mendelejeff) dagegen als ein chemischer angesehen, nach welchem die Lösungen als lose chemische Verbindungen oder als Verbindungen nach veränderlichen Mengenverhältnissen (s. dort) erscheinen. Keine dieser Ansichten ist jedoch für sich allein imstande, den Lösungsvorgang vollständig zu erklären. Beide Anschauungen haben jedoch insofern eine Berechtigung, als der Lösungsvorgang weder ein rein physikalischer, noch ein rein chemischer ist. Schon der Umstand, daß sich ein Stoff gegen verschiedene Lösungsmittel verschieden verhält, sich also gewissermaßen das Lösungsmittel auswählt, weist auf die chemische Seite des Lösungsvorganges hin. Ist der Stoff dann gelöst, so dürften seine Moleküle, ebenso wie die des Lösungsmittels, den physikalischen Gesetzen gehorchen, welche die Moleküle des flüssigen Aggregatzustandes beherrschen (Arctowski).

Nach van 't Hoff gelangen die Moleküle einer Substanz unter einem gewissen Drucke zur Lösung, der demjenigen gleich ist, welchen sie ausüben würden, wenn sie sich in demselben Raume im gasförmigen Zustande befänden. Der Zustand, in welchem sich ein Körper in verdünnter Lösung befindet, ist somit dem Gaszustande ähnlich, so daß die für Gase gültigen Gesetze auch für Lösungen Geltung haben, wenn an Stelle des Gasdruckes der osmotische Druck gesetzt wird. Als osmotischer Druck wird der Druck bezeichnet, der an einer porösen Scheidewand, besonders unter Benutzung sogenannter „halbdurchlässiger" Membranen, entsteht, welche eine Lösung von dem Lösungsmittel trennt und für letzteres durchlässig ist, nicht dagegen für den gelösten Stoff. Dieser Druck, welcher auch die Erscheinungen der Endosmose (s. S. 38) veranlaßt, spielt auch im lebenden Organismus, besonders der Pflanzen, eine wichtige Rolle.

Nach Pfeffer und de Vries ist der osmotische Druck direkt proportional der Konzentration, oder umgekehrt proportional dem Volum, in

welchem eine bestimmte Menge eines Stoffes gelöst enthalten ist. Bei konstantem Volum nimmt der osmotische Druck proportional der Temperatur zu. Für Lösungen, welche molekulare Mengen verschiedener Substanzen enthalten — äquimolekulare Lösungen —, ist der osmotische Druck unter gleichen physikalischen Bedingungen gleich groß; es lassen sich infolgedessen aus dem gemessenen osmotischen Drucke, ähnlich wie aus dem Gasvolum oder Gasdruck, die Molekulargewichte der gelösten Substanzen ableiten, indem die Lösungen, welche bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen einen gleichen osmotischen Druck ausüben, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten oder die Molekulargewichte gelöster Stoffe umgekehrt proportional sind dem osmotischen Drucke. Die gelösten Stoffe üben somit im gelösten Zustande osmotisch denselben Druck aus, den sie bei gleicher Temperatur und bei gleichem Volum im gasförmigen Zustande ausüben würden. Die Moleküle der gelösten Stoffe müssen daher in verdünnten Lösungen, ähnlich wie bei den Gasen, so weit voneinander entfernt sein, daß nur die von ihrer Anzahl abhängigen Eigenschaften zur Geltung kommen, die von der Zusammensetzung abhängigen dagegen vielfach verschwinden.

Obige Gesetzmäßigkeiten gelten jedoch nur für sehr verdünnte Lösungen, ebenso wie die für die Gase gültigen Gesetze nur genau für solche Gase zutreffen, die weit vom Dampfzustande entfernt sind. Auch verdünnte Lösungen zeigen Abweichungen von obigen Gesetzen, wenn es sich um Lösungen von Elektrolyten in Wasser handelt.

Als Elektrolyte oder Leiter zweiter Klasse fungieren Salze, Säuren und Basen im geschmolzenen oder in Wasser gelöstem Zustande. Dieselben leiten den elektrischen Strom, erleiden jedoch dabei eine Zersetzung, während letztere bei den Leitern erster Klasse (den Metallen, Superoxyden und der Kohle) nicht eintritt. Bei den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, nimmt die Leitfähigkeit mit dem Steigen der Temperatur zu, bei denen erster Klasse meist ab. Zu den Nichtelektrolyten gehören die organischen Verbindungen, mit Ausnahme der stärkeren Säuren und Basen, sowie deren Salzen, ferner die Lösungen aller Verbindungen in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Die Lösungen der anorganischen Säuren, Basen und Salze, der Elektrolyte, in Wasser weichen in ihrem Verhalten, besonders in ihrem Erstarrungspunkte, wesentlich von denen indifferenter Stoffe, der Nichtelektrolyte, ab. Wird das Molekulargewicht einer indifferenten organischen Verbindung, z. B. Äther, Glycerin, Zucker, Harnstoff, in Wasser zu einem Liter aufgelöst, so sinkt nach Raoult (vgl. auch II. organ. Teil) der Gefrierpunkt dieser Lösungen auf — 1,8° C. Löst man nun anorganische Säuren, Basen oder Salze in diesen Mengenverhältnissen in Wasser auf, so beobachtet man, daß der Gefrierpunkt derartiger Lösungen hierdurch viel weiter, häufig doppelt oder dreifach so weit erniedrigt wird, als dies durch das Molekulargewicht irgend eines indifferenten Körpers der Fall ist. So liegt z. B. der Gefrierpunkt wässeriger Chlornatrium-, Jodkalium- und Silbernitratlösung, die im Molekulargewicht zum Liter hergestellt sind, bei — 3,6°, der einer entsprechenden Lösung von Natriumsulfat bei — 5,4°. Ähnliche Abweichungen zeigen die wässerigen Lösungen der Elektrolyte auch bezüglich des Siedepunktes, der Dampftension und des osmotischen Druckes. Es verhalten sich somit diese Lösungen so, als enthielten sie mehr Moleküle von dem gelösten Stoffe, als die entsprechenden Lösungen der Nichtelektrolyte, bzw. als wären die gelösten Stoffe durch die Auflösung in zwei oder mehrere, voneinander unabhängige Teile zerlegt worden.

Würde man daher aus dieser Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht jener Verbindungen (Salze usw.) berechnen, so würde dasselbe stets kleiner gefunden werden, als es nach der chemischen Formel sein sollte. Diese eigentümliche Erscheinung, welche speziell in wässeriger Lösung eintritt, findet nach S. Arrhenius (1887) dadurch eine Erklärung, daß jene Stoffe, welche sämtlich den Charakter von Elektrolyten tragen, in dieser Lösung eine elektrolytische Dissoziation in ihre Komponenten, in „freie Ionen", erlitten haben. Hiernach würden in der wässerigen Chlornatriumlösung die Chlornatriummoleküle (NaCl) nicht mehr als solche vorhanden, sondern zum Teile größten in dieser Lösung zu den Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallen sein.

Die Energiemenge, welche bei der Auflösung einer Verbindung in Wasser zur Spaltung derselben in ihre Ionen erforderlich ist, ist geringer als die Energiemenge, welche zur Zerlegung derselben Verbindung in ihre atomistischen Bestandteile aufgewendet werden muß. Die Ionen müssen somit ärmer an Energie sein, als die freien Atome.

Da überall da, wo Ionen auftreten, auch elektrolytisches Leitvermögen vorhanden ist, indem die Ionen sich nach den Elektroden hin bewegen, so hat man hieraus geschlossen, daß die Elektrizität durch die Ionen fortbewegt wird, die Ionen somit selbst Träger elektrischer Ladungen sein müssen. Diese elektrischen Ladungen, mit denen die Ionen versehen sind, bedingen, daß die in der wässerigen Chlornatriumlösung enthaltenen Natriumionen ($Na^{\cdot}$) und Chlorionen (Cl') ganz andere Eigenschaften besitzen, als das Natrium (Na) und das Chlor (Cl), welches wir als metallisches Natrium, bzw. als freies Chlor kennen, Stoffe, die im Gegensatz zu den Ionen keine elektrischen Ladungen tragen.

Je nachdem die Ionen Träger positiver oder negativer Elektrizität sind, unterscheidet man zwischen Kationen (+) und Anionen (—). Positive Ladungen der Ionen bezeichnet man durch ˙, negative durch ′.

Führt man einer wässerigen Salzlösung, z. B. der Chlornatriumlösung, Elektrizität zu, so wandern die Kationen zur negativen Elektrode, der Kathode, die Anionen zur positiven Elektrode, der Anode, und werden dort ihrer elektrischen Ladungen entkleidet. Infolgedessen tritt eine Vereinigung der Natriumionen zu Molekülen von metallischem Natrium, welches direkt zersetzend auf das Wasser (unter Bildung von Natriumhydroxyd und Wasserstoff) einwirkt, sowie eine Vereinigung der Chlorionen zu Molekülen freiwerdenden Chlors ein.

Eine wässerige Jodkaliumlösung (KJ) enthält die Ionen $K^{\cdot}$ und J', eine Chlorbaryumlösung ($BaCl^2$) die Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl', eine Silbernitratlösung ($AgNO^3$) die Ionen $Ag^{\cdot}$ und $NO^{3\prime}$, eine Natriumsulfatlösung (Na^2SO^4) die Ionen $Na^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $SO^{4\prime\prime}$. Die Abweichungen, welche diese Lösungen bei der Molekulargrößebestimmung nach Raoult zeigen, finden eine Erklärung dadurch, daß das in die Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallene Chlornatrium wie zwei, das in die Ionen $Na^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $SO^{4\prime\prime}$ zerfallene Natriumsulfat wie drei Moleküle eines Nichtelektrolyten wirkt. Die Ionen spielen hier als freie Massenteilchen somit in gewissem Sinne die Rolle von Molekülen.

Da die Ionen enthaltenden Lösungen an sich niemals freie elektrische Ladungen, sondern Elektroneutralität zeigen, so müssen in denselben stets gleichviel positive und negative Ionenladungen vorhanden sein. Die elektrische Ladung der Baryumionen $Ba^{\cdot\cdot}$ muß somit in einer wässerigen Chlorbaryumlösung doppelt so groß sein, als die der beiden Chlorionen, die gleiche muß bei den Ionen des Natriumsulfats (Na^2SO^4), $SO^{4\prime\prime}$ und $Na^{\cdot}$ $Na^{\cdot}$ der

Fall sein. Mit dem Zeichen ¨ (positiv) und ″ (negativ) wird somit nicht nur die Art der elektrischen Ladung, sondern auch die Größe der Valenzladung der Ionen ausgedrückt.

Die Stärke des Zerfalles in Ionen, der Dissoziationsgrad, ist bei den verschiedenen Stoffen sehr verschieden. Bei ein und demselben Stoffe ist die Stärke der Ionisierung abhängig von der Verdünnung der Lösung und von der Temperatur. Der Dissoziationsgrad ergibt sich in wässeriger Lösung einesteils durch den Grad der Erstarrungspunkterniedrigung, anderenteils durch die Stärke der elektrischen Leitfähigkeit, welche mit der fortschreitenden Dissoziation der Moleküle wächst. Von den Salzen erleiden die neutralen, und von diesen besonders die mit einwertigen Ionen, wie NaCl, KJ, $AgNO^3$, starke Dissoziation, so daß in wässerigen Lösungen mittlerer Konzentration mehr als die Hälfte des Salzes zu freien Ionen gespalten ist. Sehr beständig sind die Halogenverbindungen des Quecksilbers. Bei den Basen und Säuren entspricht der Dissoziationsgrad der Stärke derselben (s. dort).

Die Eigenschaften der Lösungen schwach dissoziierter Stoffe werden im allgemeinen verändert durch Zusatz einer stark dissoziierbaren Verbindung. So wird z. B. der basische Charakter einer wässerigen Ammoniaklösung stark abgeschwächt durch Zusatz von Ammoniaksalzen. Es erklärt sich dies dadurch, daß das Ammoniumhydroxyd, $NH^4.OH$, welches in der wässerigen Ammoniaklösung enthalten ist, zum Teil in $NH^{4\cdot}$- und OH'-Ionen dissoziiert ist. Fügt man nun z. B. Chlorammonium, $NH^4.Cl$, zu, welches in Lösung stark zu $NH^{4\cdot}$ und Cl' ionisiert wird, so tritt eine Vermehrung der $NH^{4\cdot}$-Ionen ein. Die Konzentration der den basischen Charakter bedingenden OH'-Ionen (vgl. Basen) wird daher im Verhältnis zu der Konzentration der $NH^{4\cdot}$-Ionen stark vermindert.

Ganz allgemein gilt die Regel, daß in der wässerigen Lösung schwach ionisierter Verbindungen die Konzentration der einen der beiden Ionenarten vermindert wird, wenn die der anderen Ionenart durch einen Zusatz vermehrt wird.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Borsäure. Fügt man zu wässeriger Borsäurelösung, die nur schwach sauer reagiert, Glycerin oder Mannit, so tritt eine stark saure Reaktion auf, indem hierdurch die Konzentration der den sauren Charakter bedingenden $H^{\cdot}$-Ionen (s. Säuren), vermutlich infolge stärker ionisierbarer Borsäureäther, erhöht wird.

Bei der Auflösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit wird die Anziehungskraft (Kohäsion), welche die Moleküle des festen Stoffes zusammenhält, durch die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle überwunden. Da bei der Auflösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit ein Übergang des vorher starren Stoffes in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand stattfindet, hierbei also die lebendige Kraft der Bewegung der Moleküle gesteigert wird (s. S. 28), so muß bei der Auflösung ein Verbrauch von Wärme stattfinden, mithin ein merkliches Sinken der Temperatur eintreten. Letzteres ist, wie die Erfahrung lehrt, auch im allgemeinen der Fall, wenn nicht nebenherlaufende rein chemische Prozesse durch Wärmeentwickelung einen entgegengesetzten Einfluß ausüben (vgl. S. 28).

Die Löslichkeit eines festen Stoffes ist besonders abhängig 1. von der Natur desselben, 2. von der Art des Lösungsmittels, 3. von der Temperatur und 4. von der Gegenwart bereits gelöster Stoffe. Von geringerem Einflusse ist der Druck, welcher auf dem Lösungsmittel lastet.

Die Menge eines Stoffes, welche von einem Lösungsmittel zu einer homogenen Flüssigkeit aufgelöst wird, ist je nach der Natur desselben eine

sehr verschiedene. Stoffe, von denen sich nichts oder doch nur eine direkt nicht nachweisbare Menge löst, bezeichnet man als unlösliche (Kohle, Schwerspat usw.), solche, von denen verhältnismäßig nur wenig aufgenommen wird, als schwer oder wenig lösliche (Gips, Ätzkalk usw.) und schließlich solche, von denen große Mengen mit Leichtigkeit aufgelöst werden, als leicht lösliche (Jodkalium, Bromkalium usw.). Zieht ein Stoff schon bei der Aufbewahrung an der Luft Feuchtigkeit an, um sich damit zu verflüssigen, so bezeichnet man denselben als einen zerfließlichen oder hygroskopischen (Chlorcalcium, Ätzkali usw.). Die Menge, welche ein Lösungsmittel von einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur aufzulösen vermag, ist eine ganz konstante. Die hierbei aufgenommene Menge des zu lösenden Stoffes bezeichnet man, auf 100 Gewichtsteile des Lösungsmittels berechnet, als den Löslichkeitskoeffizienten des betreffenden Stoffes für jene Temperatur. Wenn z. B. 100 Tle. Wasser bei 100° C 39 Tle. Kochsalz zu lösen vermögen, so ist die Zahl 39 der Löslichkeitskoeffizient des Kochsalzes für die Temperatur von 100° C.

Als Lösungsmittel werden verwendet: Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl usw. Hat ein Lösungsmittel von dem zu lösenden Stoffe so viel aufgenommen, als es bei der obwaltenden Temperatur davon zu lösen vermag, so bezeichnet man eine solche Lösung als eine gesättigte, im entgegengesetzten Falle dagegen als eine ungesättigte.

Eine Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels durch Zufuhr von Wärme erhöht im allgemeinen die Lösungsfähigkeit desselben und vergrößert mithin den Löslichkeitskoeffizienten des zu lösenden Stoffes. Erkalten derartig heiß gesättigte Lösungen, so scheidet sich ein Teil des aufgenommenen Stoffes wieder in fester Gestalt aus, während ein anderer, dem Löslichkeitskoeffizienten für die Temperatur der Abkühlung entsprechender Teil in Lösung verbleibt. Werden Stoffe aufgelöst, welche in ihren Löslichkeitsverhältnissen voneinander verschieden sind, so scheidet sich zunächst der schwerer lösliche aus, wogegen der leichter lösliche noch ganz oder teilweise in Lösung gehalten wird.

Einige Salzlösungen (Glaubersalz, Natriumacetat) machen jedoch von obiger Regel scheinbar eine Ausnahme, indem sie in der Wärme gesättigt, beim ruhigen und vor Staub geschützten Erkalten flüssig bleiben, trotzdem sie bei jener Temperatur eine größere Menge des betreffenden Salzes gelöst enthalten, als dem Löslichkeitskoeffizienten desselben für die niedrigere Temperatur entspricht. Die Berührung mit einem spitzen Glasstabe oder mit einem festen Partikelchen des in Lösung befindlichen Salzes ist in diesem Falle jedoch ausreichend, um die plötzliche Abscheidung des für jene Temperatur überschüssig gelösten Salzes zu bewirken. Solche Lösungen bezeichnet man als übersättigte. Diese Erscheinung findet eine Erklärung in dem Umstande, daß einige Salze die Fähigkeit besitzen, mit verschiedenen Kristallwassermengen zu kristallisieren, so daß, je nachdem sich in der Lösung das eine oder das andere Salz bildet, der Löslichkeitskoeffizient ein größerer oder geringerer ist. So kennt man z. B. von dem Natriumsulfat zwei durch den Kristallwassergehalt unterschiedene Verbindungen:

$$Na^2SO^4 + 10\,H^2O \text{ und } Na^2SO^4 + 7\,H^2O.$$

Ersteres Salz, welches bei weitem weniger löslich ist als das zweite, bildet sich unter den gewöhnlichen Bedingungen, letzteres dagegen findet sich in den sogenannten übersättigten Natriumsulfatlösungen. Läßt man alsdann in eine derartige Lösung einen Kristall des gewöhnlichen Natriumsulfats hineinfallen, so wandelt sich das in Lösung befindliche wasserärmere

Salz plötzlich in die schwerer lösliche, wasserreichere Verbindung um. Eine Folge davon ist, daß die gesamte Lösung unter Enwickelung von Wärme zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Die gesättigten Lösungen befinden sich im stabilen, die übersättigten Lösungen im metastabilen Gleichgewicht.

Bei der Vermehrung der Löslichkeit eines Stoffes durch Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels beobachtet man in einigen Fällen, daß der Löslichkeitskoeffizient des betreffenden Stoffes mit jedem Temperaturgrade um eine bestimmte Größe zunimmt (Chlorkalium, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat). In den bei weitem häufigsten Fällen ist jedoch das Wachstum des Löslichkeitskoeffizienten nicht an derartige Regelmäßigkeiten gebunden, ja unter Umständen kann sogar die Löslichkeit durch Temperaturzunahme vermindert werden, so daß derartige Stoffe bei niederer Temperatur leichter löslich sind als bei höherer (Calciumhydroxyd, Calciumsulfat usw.). In anderen Fällen steigt die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur, um darüber hinaus infolge einer Veränderung der Zusammensetzung des gelösten Stoffes sich wesentlich zu vermindern; infolgedessen wird dann eine Ausscheidung des gelösten Stoffes bewirkt. So liegt z. B. das Maximum der Löslichkeit des Natriumsulfats bei 33 bis 34°; steigt die Temperatur der hierbei gesättigten Lösung über 34°, so findet eine Abscheidung von wasserärmerem Natriumsulfat statt. Es beruht dieses Verhalten darauf, daß mit dem Steigen der Temperatur der Kristallwassergehalt der betreffenden Salze eine Änderung erleidet und infolgedessen wasserärmere, schwerer lösliche Verbindungen gebildet werden.

Das Lösungsvermögen einer Flüssigkeit wird weiter dadurch beeinflußt, daß schon ein oder mehrere Stoffe von derselben aufgenommen sind. In den meisten Fällen wird hierdurch die Lösungsfähigkeit eine Verminderung erleiden, ohne jedoch für einen anderen Stoff ganz aufgehoben zu werden. Flüssigkeiten, welche mit einem Stoffe vollständig gesättigt sind, können daher immerhin von einem anderen Stoffe noch reichliche Mengen aufnehmen.

Um bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit einer Substanz in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen, bringt man eine entsprechende Menge davon in ein weites Reagenzglas, übergießt dieselbe mit einem zur vollständigen Lösung ungenügenden Quantum des Lösungsmittels, erwärmt die Mischung gelinde und läßt sie alsdann durch Eintauchen in Wasser von 15° C erkalten. Zur Vermeidung einer Übersättigung der Lösung stellt man hierauf die Mischung 24 Stunden beiseite und rührt sie während dieser Zeit wiederholt mit einem scharfkantigen Glasstabe, die Wände des Reagenzglases damit reibend, um. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist schließlich durch ein trockenes Filter in einen gewogenen Tiegel zu filtrieren, die Menge derselben zu wägen, hierauf zu verdunsten und der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C abermals zu wägen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei höherer Temperatur bedient man sich am geeignetsten des durch Fig. 32 illustrierten, von V. Meyer konstruierten Apparates. Die Auflösung des betreffenden Stoffes wird
einem Überschusse an fester Substanz in die etwa 40 ccm
röhre *a* gebracht, deren unteres Ende durch einen
stopfen geschlossen ist. Die Öffnung letzter
baren) Stopfens wird durch den Glasstab *b*
steckt unten in dem dickwandigen Stücke
luftdichte Verbindung zwischen ihm

tragenden Trichter *f* herstellt. Letzterer befindet sich in der einen Öffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens *g*, welcher den für die Aufnahme des Filtrats bestimmten, etwa 30 bis 40 ccm fassenden Kolben *n* verschließt. Die durch die hineinfiltrierende Flüssigkeit aus letzterem verdrängte Luft entweicht durch das damit in Verbindung stehende Chlorcalciumrohr *h*. Letzteres, sowie das obere Ende des Kugelrohres *a* steckt in einem weiten Kautschukstopfen, welcher die die ganze Vorrichtung umschließende (ungefähr 300 mm lange und 77 mm weite) Glasallonge *l* schließt. Durch die Durchbohrung *m* kann ein Strom Wasserdampf in den Apparat geleitet werden. Vor dem Versuche wird der Kolben *n* mit dem Chlorcalciumrohr *h* (ohne

Fig. 32.



Kork- oder Kautschukverschluß) gewoge... dann werden die Teile des
Apparates verbunden. Das obere Ende ... Chlorcalciumapparat *h* kann
zweckmäßig bei *i* noch mi... apparat verbunden
werden, um das Anzie... zu verhindern.
Man leitet hierauf ei... parat, während
man von Zeit zu Z... gewundenen
Platin- oder Silb... Substanz in
dem Kugelrohr... Durchleiten
des Dampf... im Kugelrohre
bes... rauf, während

fortdauernd Dampf durch den Apparat strömt, durch langsames Emporziehen des unten zugespitzten Glasstabes *b* das untere Ende von *a* und läßt die gesättigte Lösung in das Kölbchen *n* filtrieren. Nach beendigter Filtration läßt man erkalten, trocknet das Kölbchen *n* und das Chlorcalciumrohr *h* sorgfältig ab, wägt dieselben von neuem, spült dann den Inhalt des Kölbchens in eine gewogene Schale oder einen gewogenen Tiegel und bestimmt dann den Abdampfungsrückstand.

Bei der Auflösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit ist nur die Menge der letzteren beliebig veränderlich, die Menge des festen Stoffes dagegen an bestimmte Grenzen gebunden (vgl. S. 43). Bei der Lösung eines flüssigen Stoffes in einer Flüssigkeit sind dagegen die Mengenverhältnisse beider Bestandteile häufig ganz unbegrenzte, wie z. B. beim Lösen von Weingeist in Wasser oder von Glycerin in Wasser.

Ähnlich wie die festen und flüssigen Stoffe von Flüssigkeiten gelöst werden können, ist dies auch bei gasförmigen der Fall; man bezeichnet eine derartige Lösung als Absorption. Die Menge des Gases, welche eine Flüssigkeit bis zur Sättigung absorbieren kann, ist für die verschiedenen Gase eine verschiedene. Sie hängt ab zunächst von der Natur des Gases und der des betreffenden Lösungsmittels, weiter aber auch von der Temperatur und dem Drucke. Im allgemeinen ist die Absorbierbarkeit eines Gases umgekehrt proportional der Temperatur und direkt proportional dem Drucke, den das zu lösende Gas auf das Lösungsmittel ausübt, oder mit anderen Worten, sie ist um so kleiner, je höher die Temperatur, um so größer, je größer der Druck ist. Auch feste Stoffe besitzen die Fähigkeit, gasförmige Stoffe an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren in größerer oder geringerer Menge aufzunehmen, ja bisweilen sie in Quantitäten, die das eigene Volum bedeutend übersteigen, zu verdichten. Namentlich kommt den porösen und fein verteilten Stoffen, wie Kohle, Platinschwamm usw., diese Eigenschaft in hohem Grade zu. So absorbiert z. B. frisch geglühte Buchsbaumkohle bei 12° und 723 mm Druck das 90fache ihres Volums an Ammoniakgas. Eine derartige Absorption von Gasen ist stets von einer Wärmeentwickelung begleitet, welche um so größer ist, je heftiger die Absorption stattfindet; die hierdurch entwickelte Wärme kann sich unter Umständen bis zur Entzündung des absorbierenden oder absorbierten Stoffes steigern (Selbstentzündung von Kohlen usw.).

Kolloidsubstanzen lösen sich zum Teil direkt in Wasser, zum Teil gehen sie erst bei Gegenwart von Salzen, Säuren usw. in Lösung über. Werden letztere dann der Dialyse unterworfen, so diffundieren die Salze, Säuren usw., und es verbleibt in dem Dialysator eine kolloidale Lösung, z. B. von Kieselsäure, Eisenhydroxyd usw. Auch Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, lassen sich in solche kolloidale Lösungen überführen (s. dort). Diese kolloidalen Lösungen sind Pseudolösungen, da sie gar nicht oder doch nur außerordentlich langsam durch tierische Membran diffundieren, der osmotische Druck derselben nur ein sehr geringer ist und der Gefrier- und Siedepunkt nur wenig von dem des reinen Wassers abweicht. Die in Wasser löslichen Formen von Substanzen, die an sich darin unlöslich sind, bezeichnet man als Hydrosole. Durch Zusatz gewisser fremder Substanzen, bisweilen auch freiwillig, gerinnen oder gelatinieren die kolloidalen Lösungen, indem sich das Kolloid in amorpher, gelatinöser, in Wasser direkt nicht wieder löslicher Form ausscheidet: Hydrogele.

Kristallisation.

In vorstehendem wurde bereits erörtert, daß es die Kohäsionskraft ist, welche die gleichartigen Moleküle der Stoffe zu einem Ganzen vereinigt hält; diese Kraft muß also notwendigerweise die Form und Gestalt der Körper beeinflussen. Bei den meisten Stoffen beobachtet man die Erscheinung, daß sie bei dem Übergange aus dem gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande in den festen, vermöge der Kohäsionskraft, das Bestreben haben, eine regelmäßige, bestimmten Gesetzen unterworfene Gestalt anzunehmen. Derartige regelmäßige, von ebenen Flächen, unter bestimmten Winkeln begrenzte Körper bezeichnet man als Kristalle; die Erscheinung selbst als Kristallisieren, Kristallisation; die Stoffe, welche sie darbieten, als kristallisierbar (Quarz, Kalkspat, Alaun usw.). Stoffe, denen eine solche regelmäßige Anordnung vollständig fehlt, nennt man amorph; die Erscheinung selbst Amorphie (Glas, Kreide, Leim usw.). Zeigen die Stoffe die Kristallform nur in sehr undeutlicher Weise, so daß letztere nur in dem Inneren derselben oder auf dem Bruche bemerkbar ist, ja auch hier sich bisweilen nur mit bewaffnetem Auge erkennen läßt, so bezeichnet man dieselben als kristallinisch (Marmor, Alabaster usw.). Die Überführung der Stoffe in den kristallisierten Zustand ist eine der gebräuchlichsten Methoden, um dieselben von fremden Beimengungen zu befreien, sie zu reinigen. Da die Kristallbildung sich am leichtesten bei dem Übergange eines Stoffes aus dem flüssigen Aggregatzustande in den festen vollzieht, so läßt man dieselben entweder in geschmolzenem Zustande langsam abkühlen oder man sucht sie aus ihren Lösungen in Wasser, Weingeist, Äther usw. abzuscheiden. Schmilzt man z. B. Schwefel in einem Tiegel und läßt denselben langsam erkalten, so bildet sich an der Oberfläche allmählich eine feste Kruste. Durchsticht man dieselbe, so daß der noch flüssige Schwefel ausfließen kann, so findet man die dadurch entstandene Höhlung mit wohl ausgebildeten Kristallen angefüllt. Löst man andererseits einen kristallisierbaren Stoff in einem Lösungsmittel auf und läßt dann die bei erhöhter Temperatur gesättigte Lösung erkalten, so scheidet sich ein Teil des aufgenommenen Stoffes in Kristallen ab. Die nach dem Anschießen der Kristalle übrig bleibende Lösung bezeichnet man als die Mutterlauge. Auch aus dieser kann, ebenso wie aus den bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen durch Verdunsten des Lösungsmittels, eine weitere Kristallisation erzielt werden. Die schließlich hierbei eintretende Sättigung der Lösung mit dem aufgelösten, zu kristallisierenden Körper macht sich durch Abscheidung kleiner Kristalle an der Oberfläche — Salzhaut — bemerkbar.

Die Kristalle werden um so größer und regelmäßiger ausgebildet erhalten, je langsamer und ruhiger die Erkaltung oder Verdunstung vor sich geht.

Jedem kristallisierbaren Stoffe kommt eine eigentümliche Kristallform zu. Da die Ausdehnung der einzelnen Kristallflächen jedoch wechseln kann, so sind die Formen, welche die Kristalle darbieten, sehr mannigfaltig. Trotzdem lassen sie sich nach dem größeren oder geringeren Grade ihrer Symmetrie in 32 Gruppen, bzw. in 6[1]) verschiedene Klassen oder Systeme — Kri-

[1]) Ob die trigonale Gruppe als ein besonderes, siebentes Kristallsystem anzusprechen ist (Groth), oder nur als eine Gruppe des hexagonalen Systems, ist zweifelhaft.

stallsysteme — ordnen. In jedem Kristalle kann man gewisse Richtungen — Achsen — unterscheiden, gegen welche die verschiedenen Flächen eine bestimmte, mehr oder weniger symmetrische Lage haben. Je nach deren Lage, Zahl und Größe unterscheidet man sechs verschiedene Kristallsysteme:

1. Das reguläre System.
2. Das quadratische System.
3. Das hexagonale System.
4. Das rhombische System.
5. Das monokline System.
6. Das trikline System.

Die Winkel, welche die Kristallflächen miteinander bilden, sind trotz der wechselnden Form und Ausdehnung derselben bei den Kristallen desselben Stoffes immer die gleichen. Die meisten Kristalle lassen sich durch Ebenen — Symmetrieebenen — derartig geteilt denken, daß jeder Kristallfläche auf der einen eine solche auf der anderen Seite entspricht, welche denselben Winkel mit der Symmetrieebene bildet.

I. Das reguläre oder tesserale System mit drei gleichen, zueinander rechtwinkligen Achsen (Fig. 33):

$$ac = bd = fg.$$

Die Grundform dieses Systems, von der sich die anderen Formen am leichtesten ableiten, ist das Oktaeder (Fig. 34), begrenzt von acht gleich-

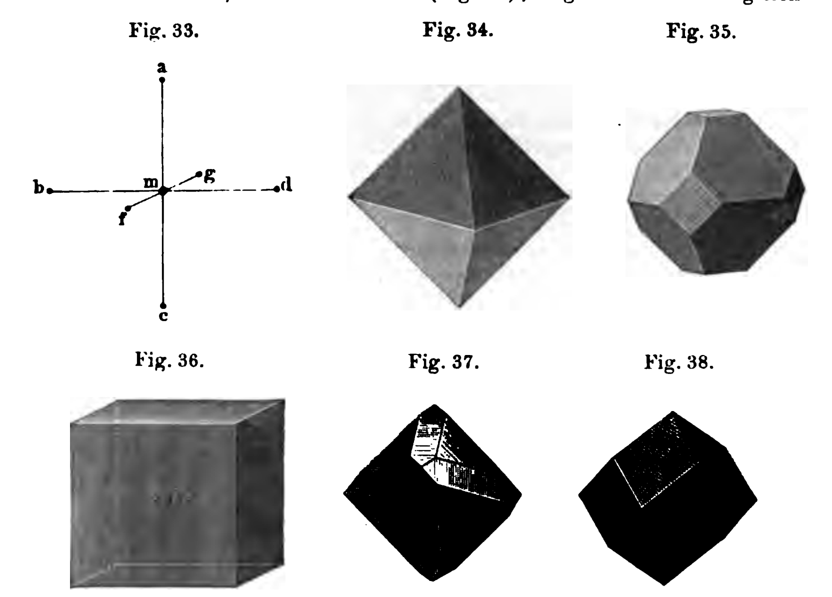


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.

Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

seitigen Dreiecken (Kristallform des Alauns, des Magneteisens usw.). Durch Abstumpfung der sechs Oktaederecken entsteht die durch Fig. 35 illustrierte Form (Kristallform des Chlorkaliums). Denkt man sich die Abstumpfung der Ecken so weit fortgesetzt, daß sich die Schnittflächen unter völligem Verschwinden der Oktaederflächen rings herum berühren, so resultiert der Würfel (Fig. 36, Kristallform des Jodkaliums, Kochsalzes usw.).

Durch Abstumpfung der zwölf Oktaederkanten entsteht, je nach der Größe der so erzielten neuen Flächen, zunächst die Form der Fig. 37 und zuletzt die Form der Fig. 38, des Rhombendodekaeders bei welchem die

Abstumpfungsflächen bis zu ihrer gegenseitigen Durchschneidung angewachsen sind (Kristallform des Granats, Phosphors, Rotkupfererzes). In ähnlicher Weise leiten sich auch die übrigen Formen des regulären Systems, wie die Vierundzwanzigflächner, die Pyramidenwürfel, das Tetraeder usw., vom Oktaeder ab.

II. **Das quadratische oder tetragonale** (zwei- und einachsige) **System** mit drei zueinander rechtwinkeligen Achsen, von denen zwei gleich, die dritte dagegen länger oder kürzer als jene beiden ist.

$$bd = fg \lesseqgtr ac. \quad \text{(Fig. 39.)}$$

Die Grundform dieses Systemes ist das Quadratoktaeder (Fig. 40 und 41), begrenzt von acht gleichschenkeligen Dreiecken (Kristallform des Queck-

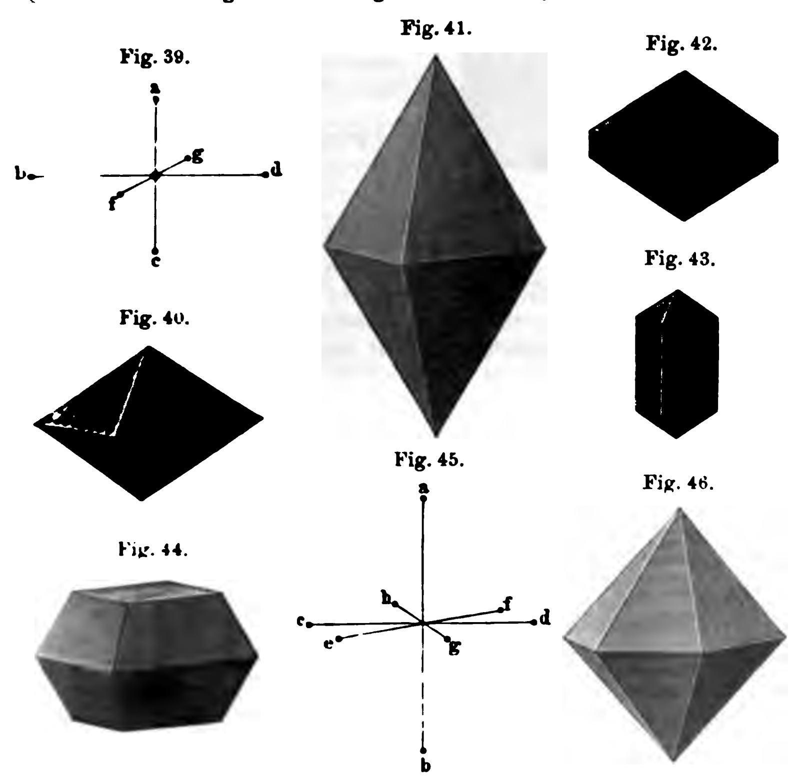


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46.

silberchlorids usw.). Durch Abstumpfung der horizontalen Kanten entsteht die quadratische Säule, Fig. 42 und 43 (Kristallform des Zinnsteins usw.). Durch Abstumpfung der oberen und der unteren Ecke des Quadratoktaeders resultiert die gewöhnliche Form des gelben Blutlaugensalzes (Fig. 44).

III. **Das hexagonale oder rhomboedrische** (drei- und einachsige) **System** mit vier Achsen, von denen die drei in einer Ebene liegenden einander gleich sind und sich unter einem Winkel von 60° schneiden, die vierte darauf senkrecht stehende Achse dagegen kleiner oder größer ist, als jene drei anderen (Fig. 45).

$$cd = ef = gh; \; ab \gtrless cd, \; ef, \; gh.$$

Die Grundform des hexagonalen Systems ist die doppelt sechsseitige Pyramide (Fig. 46 a. v. S.), begrenzt von zwölf gleichschenkeligen Dreiecken, aus welcher durch Abstumpfung der Kanten Formen wie Fig. 47 und 48 entstehen. Im hexagonalen Systeme kristallisieren unter anderem der Quarz, der Kalkspat, das Arsen, das Wismut, das Antimon, das Natriumacetat usw.

IV. Das rhombische (ein- und einachsige, zwei- und zweigliedrige) System (mit drei rechtwinkelig zueinander stehenden ungleichen Achsen) (Fig. 49). Grundform das rhombische Oktaeder, begrenzt von acht ungleich-

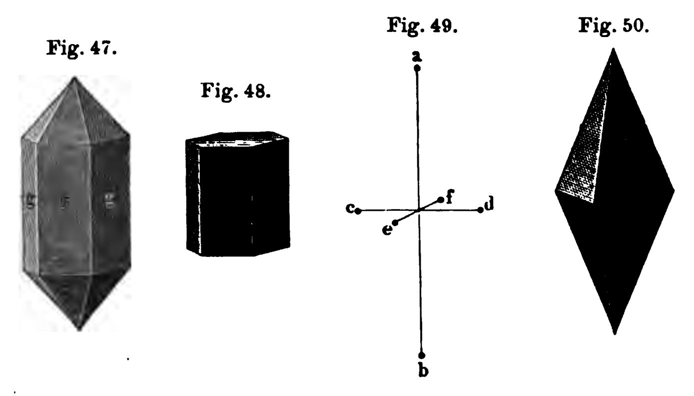


Fig. 47. Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

seitigen, aber kongruenten Dreiecken (Fig. 50). Von bekannteren Stoffen kristallisieren in dem rhombischen Systeme der Aragonit, der Schwefel, der Schwerspat, der Salpeter, das Magnesiumsulfat, das Zinksulfat, der Brechweinstein usw.

V. Das monokline oder klinorhombische (monoklinometrische, zwei- und eingliedrige) System mit drei ungleichen Achsen, von denen zwei — *ab* und *cd* — sich schiefwinkelig schneiden, die dritte *ef* aber rechtwinkelig zu diesen beiden gestellt ist (Fig. 51). Als Grundform dieses Systems

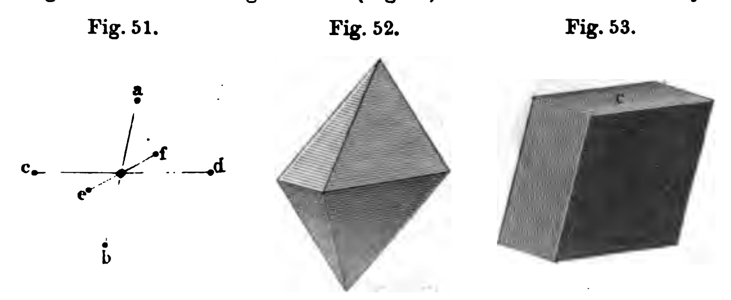


Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53.

gilt das monokline oder klinorhombische Oktaeder (Fig. 52), begrenzt von acht, zweierlei ungleichseitigen Dreiecken, von denen die vorderen andere Neigung gegen die Achsen haben als die hinteren. Von diesem leitet sich die charakteristischste und häufigste Form dieses Systems, die schiefe rhombische Säule oder das monokline Prisma ab (Fig. 53). In dem monoklinen Systeme kristallisieren Gips, Schwefel (geschmolzen), Glaubersalz, Eisenvitriol, Rohrzucker, Oxalsäure, Weinsäure usw.

VI. Das trikline oder klinorhomboidische (ein- und eingliedrige) System ist durch drei ungleiche, zueinander schiefwinkelige Achsen charak-

terisiert (Fig. 54). Als Grundform dieses von allen Kristallsystemen am wenigsten Symmetrie zeigenden Systems ist das trikline Oktaeder, dessen obere Flächen alle verschieden gegen die drei Achsen geneigt sind, zu betrachten (Fig. 55). Von dieser Form leitet sich die häufiger vorkommende schiefe rhomboidische Säule ab. Es kristallisieren in diesem Systeme unter anderem der Axinit, der Albit, der Kupfervitriol, das Kaliumdichromat usw.

Eine scheinbar von den vorstehenden Kristallsystemen abweichende Gestalt besitzen die sogenannten *Halbflächner* oder die *hemiedrischen Kristalle*. Bei gewissen Kristallen kommt es bisweilen vor, daß die eine Hälfte der Flächen vollständig verschwindet, während die andere Hälfte der Flächen sich in entsprechendem Maße ausdehnt. So ist z. B. der Vierflächner oder das Tetraeder die hemiedrische Form des regulären Oktaeders, das Rhomboeder die der sechsseitigen Pyramide usw.

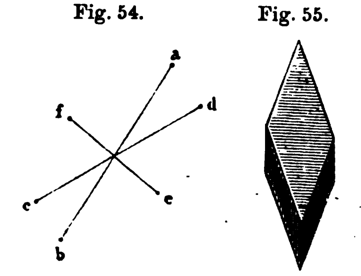


Fig. 54. Fig. 55.

Besitzt ein Stoff die Fähigkeit, in verschiedenen Kristallsystemen zu kristallisieren oder in demselben Kristallsysteme, jedoch in Formen, die sich nicht aufeinander beziehen lassen, so bezeichnet man denselben als *polymorph* oder *heteromorph*. Findet er sich in zwei verschiedenen Kristallformen, so heißt er *dimorph* (Schwefel, Calciumcarbonat usw.); kommt er in drei verschiedenen Kristallformen vor, *trimorph* (Titansäure).

Verbindungen, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung in gleicher oder sehr ähnlicher[1]) Form *gleicher* Kristallsysteme kristallisieren, nennt man *isomorph*. Derartige Stoffe besitzen nicht allein die Fähigkeit, in beliebigen Verhältnissen zusammen, bzw. übereinander zu kristallisieren, *Mischkristalle* zu bilden, sondern auch die Eigentümlichkeit, sich gegenseitig in ihren Bestandteilen zu vertreten, ohne daß die Kristallform der betreffenden Verbindung dadurch eine Änderung erleidet. In den Mischkristallen sind die isomorph sich vertretenden Bestandteile nicht in stöchiometrischen Verhältnissen vorhanden, sondern in ganz zufälligen, von den Bildungsbedingungen abhängigen. Isomorph sind z. B. die verschiedenen Alaune, die schwefelsauren und selensauren Salze, die phosphorsauren und arsensauren Salze. In dem gewöhnlichen Alaun: $Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$ kann das Aluminium (Al^2) durch Eisen (Fe^2), Chrom (Cr^2), Mangan (Mn^2), das Kalium (K^2) durch Natrium (Na^2), Ammonium ($(NH^4)^2$), Rubidium (Rb^2), Cäsium (Cs^2) ersetzt werden, ohne daß dadurch eine Änderung der Kristallform herbeigeführt wird. Bringt man daher einen Kristall von gewöhnlichem Alaun in eine Lösung von Chromalaun, so vergrößert er sich wie in seiner eigenen Lösung. Isomorphe Substanzen können daher durch Umkristallisieren nicht voneinander getrennt werden. Diese Erscheinungen finden eine Erklärung in der gleichen atomistischen und molekularen Struktur der isomorphen Stoffe, d. h. in der übereinstimmenden Art der Zusammensetzung und Gruppierung ihrer einzelnen Bestandteile.

Auf Kohäsionsverhältnisse sind ferner eine Reihe von Erscheinungen zurückzuführen, welche bei der Charakterisierung der einfachen und zu-

[1]) Die Formen, in denen isomorphe Körper kristallisieren, sind häufig nicht ganz identisch, sondern zeigen bisweilen *sehr kleine*, jedoch konstante Abweichungen in den Kristallwinkeln.

sammengesetzten Stoffe wichtige Anhaltspunkte liefern, wie z. B. die Härte, die Festigkeit, die Sprödigkeit, die Elastizität, die Dehnbarkeit, die Geschmeidigkeit usw. Ähnliches gilt auch von der äußeren Beschaffenheit der Flüssigkeiten, welche man je nach dem Grade der Kohäsion als dünnflüssige, dick- oder zähflüssige usw. zu bezeichnen pflegt.

Einzelne Elemente besitzen infolge verschiedenen Energiegehaltes die Eigentümlichkeit, in verschiedenen, besonders physikalisch voneinander abweichenden Zuständen aufzutreten, so daß man dieselben für ganz verschiedene Stoffe halten könnte, wenn nicht die Möglichkeit vorläge, sie aus dem einen Zustande in den anderen überzuführen, und wenn sie nicht bei Behandlung mit Agentien qualitativ und quantitativ die gleichen Zersetzungsprodukte lieferten. Solche Erscheinungen bezeichnet man mit dem Namen Allotropie, derartige verschiedene Zustände als allotrope Modifikationen eines und desselben Stoffes. So tritt z. B. der Kohlenstoff in drei allotropen Modifikationen, als Diamant, als Graphit und als amorphe Kohle; der Phosphor als farblose, kristallisierbare und als rote, mikrokristallinische Modifikation auf Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in einer Verschiedenartigkeit der Gruppierung der Atome in den Einzelmolekülen und in den molekularen Energieverhältnissen, vielleicht auch in dem Umstande zu suchen, daß bei Bildung der Moleküle jener allotropen Elemente sich eine ungleiche Anzahl von Atomen eines und desselben Elementes zum Molekül vereinigt hat.

C. Allgemeine chemische Beziehungen.

Bei einer näheren Betrachtung der uns umgebenden Körperwelt finden wir, daß nur ein kleiner Teil der Stoffe durch Einwirkung chemischer oder physikalischer Kräfte nicht weiter zerlegt werden kann, d. h., daß es nur bei einer kleinen Anzahl von Stoffen mit den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Mitteln vorläufig nicht gelingt, Stoffe aus denselben abzuscheiden, welche von den ursprünglichen verschieden sind; eine außerordentlich große Zahl von Substanzen zerfällt dagegen hierbei in zwei oder mehrere verschiedenartige Stoffe.

Diejenigen Stoffe, welche sich weder physikalisch noch chemisch weiter in andere Stoffe zerlegen lassen, bezeichnet man als einfache oder als Elemente, auch wohl als Grund- oder Urstoffe. Im Gegensatz hierzu werden solche Substanzen, die infolge chemischer Einwirkung in zwei oder mehrere andere, von dem ursprünglichen verschiedene Stoffe zerfallen, zusammengesetzte genannt.

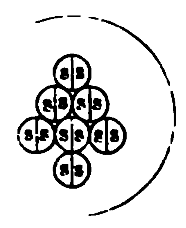
Die Zahl der einfachen Stoffe, welche man vorläufig aus der Unzahl von zusammengesetzten abgeschieden hat, ist verhältnismäßig eine geringe, sie beträgt gegenwärtig etwa 78. Man bezeichnet dieselben der Kürze wegen, auf Vorschlag von Berzelius, mit den Anfangsbuchstaben oder mit Abkürzungen ihrer lateinischen Namen. Die Unzerlegbarkeit dieser 78 Stoffe ist jedoch nur eine relative, denn

wenn sie uns auch vorläufig als einfache erscheinen, da wir sie mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln nicht weiter zerlegen können, so dürfte es doch vermessen sein, zu behaupten, daß es nicht einer späteren Generation von Chemikern gelingen könne, das eine oder das andere der jetzigen Elemente als einen zusammengesetzten Stoff zu charakterisieren, ebenso wie es der fortschreitenden Wissenschaft bereits gelungen ist, einzelne der früher als Elemente angesehenen Stoffe weiter zu zerlegen (vgl. auch periodisches Gesetz).

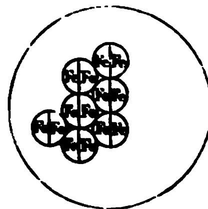
Die Verbreitung der einzelnen Elemente in der Natur ist eine verschiedene. Die am häufigsten vorkommenden Elemente finden sich nach Rosenbusch in der festen Erdrinde in folgenden Mengenverhältnissen: O: 47,29; Si: 27,21; Al: 7,81; Fe: 5,46; Ca: 3,77; Mg: 2,68; Na: 2,36; K: 2,40; H: 0,21; Ti: 0,33; C: 0,22; Cl: 0,01; P: 0,10; Mn: 0,08; S: 0,03; Ba: 0,03; Cr: 0,01 Proz. Da die feste Erdrinde jedoch nur etwa 5, der Radius der Erde dagegen 860 Meilen mißt, das spezifische Gewicht der Erdrinde etwa 2,5, das der Gesamterde 5,6 beträgt, so muß das Mengenverhältnis der in dem feurig-flüssigen Erdinnern enthaltenen Elemente ein anderes sein, als an der Oberfläche. Es müssen sich im Erdinnern Elemente von hohem spezifischen Gewichte, zum Teil vielleicht unbekannter Natur vorfinden.

Im Weltmeer sind enthalten: O: 85,79; Ca: 0,05; Mg: 0,14; Na: 1,14; K: 0.04; H: 10,67; C: 0,002; Cl: 2,07; Br: 0,008; S: 0,09 Proz.

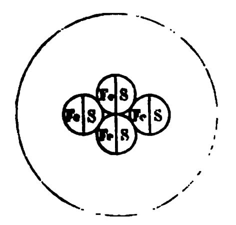
Berücksichtigt man die Konstitution der Materie, so lassen sich die Elemente auch als Aneinanderlagerungen von Molekülen definieren, deren Atome unter sich gleichartig sind, wogegen zusammengesetzte Stoffe sich als Aneinanderlagerungen von Molekülen auffassen lassen, deren Atome unter sich verschiedenartig sind:



S = Schwefel, Element — gleichartige Moleküle, gleichartige Atome.



Fe = Eisen, Element — gleichartige Moleküle, gleichartige Atome.



FeS = Schwefeleisen, zusammengesetzter Stoff, gleichartige Moleküle, verschiedenartige Atome.

Jedes Elementmolekül besteht somit aus Atomen von gleicher Art, Form und Masse. Die Moleküle einer chemischen Verbindung enthalten dagegen je eine gleiche Anzahl von verschiedenartigen Atomen, jedoch je in gleicher Anordnung.

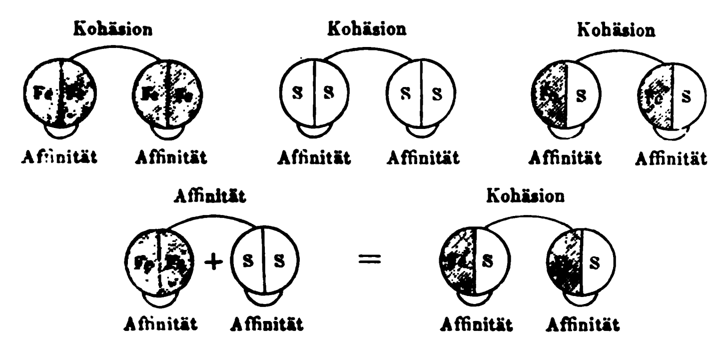
Es gelingt indessen nicht nur, zusammengesetzte Stoffe in einfache zu zerlegen — Analyse —, sondern auch umgekehrt, wie bereits angedeutet, zusammengesetzte aus einfachen zu bilden — Synthese. — Derartige, durch Vereinigung zweier oder mehrerer einfacher Stoffe zu einem homogenen Ganzen, entstehende Körper bezeichnet man

als chemische Verbindungen. Da solche Vereinigungen zu chemischen Verbindungen stets nach bestimmten, unveränderlichen Verhältnissen vor sich gehen, so hat man eine chemische Verbindung auch als eine Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente nach festen, bestimmten Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen, d. h. physikalisch gleichartigen Stoffe definiert. Eine chemische Verbindung charakterisiert sich somit einesteils durch ihre physikalische Gleichartigkeit, Homogenität, und anderenteils besonders noch dadurch, daß die einzelnen darin enthaltenen Bestandteile sich nur nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen vereinigen. In diesen beiden Fundamentaleigenschaften liegt der Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einem mechanischen Gemenge, welches die betreffenden Bestandteile in willkürlichen Verhältnissen enthält, keine homogene Masse bildet und somit auch schon durch mechanische Mittel in seine Bestandteile wieder zerlegt werden kann, während dies bei einer chemischen Verbindung nur unter Anwendung chemischer Hilfsmittel möglich ist.

Mengt man z. B. fein verteiltes Eisen innig mit gepulvertem Schwefel, so daß mit unbewaffnetem Auge weder der eine, noch der andere Bestandteil mehr zu entdecken ist, so hat das Gemisch den Charakter eines mechanischen Gemenges, trotz dieser anscheinenden Gleichartigkeit der Masse, nicht verloren. Schon mit der Lupe oder mit dem Mikroskope werden wir die beiden Bestandteile mit genügender Schärfe unverändert nebeneinander erkennen; ferner wird sich durch mechanische Mittel: Behandeln mit einem Magneten, oder Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel auflöst, eine faktische Trennung beider Bestandteile mit Leichtigkeit ausführen lassen. Erhitzt man dagegen dieses Gemenge vorsichtig, so findet eine Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen zu einem neuen Stoffe, dem Schwefeleisen, statt, welcher sich in allen seinen Eigenschaften als eine chemische Verbindung charakterisiert. Das Schwefeleisen besitzt eine vollständige Gleichartigkeit (Homogenität) seiner Masse, denn weder Schwefel, noch Eisen lassen sich auf mechanische Weise daraus isolieren, ebenso hat diese Vereinigung in dem unveränderlichen Verhältnisse von 55,9 Gewichtsteilen Eisen zu 32 Gewichtsteilen Schwefel stattgefunden. — Wäre ein Überschuß von Schwefel oder von Eisen in dem ursprünglichen Gemenge vorhanden gewesen, so würde derselbe keinerlei Anteil an der Bildung jener chemischen Verbindung nehmen und würde ebenso wie vorher mechanisch entfernt werden können.

Die Kraft, vermöge deren sich zwei oder mehrere Elemente infolge ihres Energiegehaltes zu chemischen Verbindungen vereinigen, bezeichnet man traditionell als chemische Anziehungskraft, chemische Verwandtschaft oder Affinität. Dieselbe unterscheidet sich wesentlich von der rein physikalischen, den Aggregatzustand bedingenden Kraft der Kohäsion. Während letztere nur wirksam ist zwischen den einzelnen Molekülen eines und desselben Körpers, sie also nur gleichartige Moleküle vereinigt und zusammenhält, wirkt die Affinität nur zwischen verschiedenartigen Molekülen, indem sie deren Atome zu neuen, von den ursprünglichen Molekülen verschie-

denen — zu Molekülen chemischer Verbindungen — vereinigt. Bei jedem chemischen Vorgang tritt eine Änderung im Energievorrat der aufeinander einwirkenden Stoffe ein. Die Affinität kommt jedoch auch zwischen gleichartigen Stoffen zur Geltung, denn sie ist die Kraft, welche die Atome innerhalb der betreffenden Moleküle zusammenhält, gleichgültig ob diese Atome gleichstoffig sind oder nicht. So werden z. B. die einzelnen **Moleküle** im Eisen, im Schwefel und in deren Verbindung, dem Schwefeleisen, durch Kohäsion zusammengehalten, wogegen die **Atome** innerhalb dieser Eisen-, Schwefel- und Schwefeleisenmoleküle durch Affinität vereinigt sind; ebenso ist es als eine Wirkung der Affinität zu bezeichnen, wenn sich Eisen und Schwefel zu Schwefeleisen verbinden:



Bei Betrachtung dieser Vereinigungen von Elementen durch chemische Affinität zu zusammengesetzten Stoffen kann man die Frage aufwerfen: Sind in den Molekülen der chemischen Verbindungen die Elementatome, aus denen dieselben sich gebildet haben, noch als solche vorhanden oder nicht? Das heißt mit anderen Worten: Nehmen die das Molekül einer chemischen Verbindung bildenden Elementatome innerhalb derselben gesonderte Räume ein, oder haben sie sich hierbei gegenseitig durchdrungen? Findet also das Molekül des Schwefeleisens in der Formel



einen entsprechenden Ausdruck?

Eine Reihe von Beobachtungen spricht für eine gesonderte Raumerfüllung, obschon dabei ein Fortbestehen der Elementatome mit **allen ihren ursprünglichen Eigenschaften** wohl ausgeschlossen ist. Zunächst lassen sich die elementaren Bestandteile aus allen chemischen Verbindungen durch geeignete Mittel wieder abscheiden, und zwar so, daß die Qualität und die Quantität derselben vor dem Eintritte in die betreffende Verbindung und nach der Wiederabscheidung aus derselben vollständig gleich ist. Aus dieser Unveränderlichkeit der Elemente hat man den Schluß gezogen, daß dieselben in den chemischen Ver-

bindungen noch als solche, wenn auch in ihren ursprünglichen Eigenschaften modifizierter Gestalt vorhanden sind, sie immerhin in ihren Atomen aber voneinander getrennte Räume innerhalb des Moleküls der Verbindung einnehmen. Ferner lassen sich die Elementatome in den chemischen Verbindungen leicht durch andere ersetzen; der Schwefel kann in dem Schwefeleisen z. B. gegen Sauerstoff, Chlor usw. ausgetauscht werden, ein Prozeß, welcher ebenfalls nur durch eine gesonderte Raumerfüllung der Einzelbestandteile eine einfache Erklärung findet. Noch mehr als diese Umstände drängt die Erscheinung der Isomerie, welche bei den organischen Verbindungen in überraschender Mannigfaltigkeit auftritt, zu einer derartigen Annahme hin, da nur mit Hilfe der letzteren diese Erscheinungen eine einfache und bündige Erklärung finden. (Siehe II. organischen Teil.)

Von den Verbindungen nach festen, unveränderlichen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne einesteils und den mechanischen Gemengen anderenteils hat man die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen oder die Verbindungen im weiteren Sinne zu unterscheiden. Zu diesen zählen in gewissem Sinne die Lösungen fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe in Flüssigkeiten (vgl. S. 39), die Gemische von Gasen, die Legierungen von Metallen (s. S. 30), die aus isomorphen Verbindungen bestehenden Kristalle (s. S. 51) usw. Diese Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen unterscheiden sich von den eigentlichen chemischen Verbindungen zunächst dadurch, daß die Anzahl der möglichen Mengenverhältnisse der Einzelbestandteile eine sehr große. an gewisse Grenzen nur selten gebundene ist, und weiter auch insofern, als eine Änderung in ihrem Zusammensetzungsverhältnisse der Gleichartigkeit oder Homogenität derselben keinen, den Eigenschaften der durch diese Änderung resultierenden neuen Verbindung nur sehr geringen Eintrag tut. Bei den Verbindungen nach festen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne bedingt dagegen schon die kleinste Änderung in dem Zusammensetzungsverhältnisse das Entstehen ungleichartiger Substanzen, die Bildung von Verbindungen mit wesentlich anderen Eigenschaften.

So sind z. B. in dem Quecksilberoxyd, einer chemischen Verbindung im engeren Sinne, 92,59 Tle. Quecksilber mit 7,41 Tln. Sauerstoff unabänderlich vereinigt; entzieht man demselben auf irgend eine Weise eine geringe Menge Sauerstoff, so entsteht eine ungleichartige Substanz, ein mechanisches Gemenge aus metallischem Quecksilber und Quecksilberoxyd. Entzieht man dagegen einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, z. B. einer Auflösung von Kochsalz in Wasser, einen Teil des Wassers, indem man dieselbe durch Abdampfen konzentriert, so erleidet hierdurch die Homogenität der Lösung absolut keinen Eintrag, wenn auch die Eigenschaften derselben in bezug auf spezifisches Gewicht, Siedepunkt usw. ein wenig verändert werden.

Der Unterschied schließlich zwischen mechanischen Gemengen und Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen beruht in der

Gleichartigkeit oder Homogenität, welche ersteren vollständig fehlt, letzteren dagegen eigentümlich ist. Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen lassen sich daher durch mechanische Hilfsmittel nicht in ihre Bestandteile zerlegen.

Obschon das Wesen der Affinität noch sehr rätselhaft ist, so kann es sich hierbei doch nicht um eine direkte Verwandtschaft der Elemente, bzw. um eine besondere Anziehungskraft ihrer Atome handeln, da nicht die chemisch ähnlichen, sondern gerade die chemisch verschiedenen Elemente sich am leichtesten verbinden. Es gewinnt vielmehr den Anschein, als ob die chemischen Beziehungen, welche zwischen den Molekülen der verschiedenen Elemente obwalten, durch die Form und durch die Größe der Bewegung der in denselben enthaltenen Atome, sowie durch die Änderung des Gehaltes an freier Energie bedingt werden. Die Änderung der freien Energie ist ein Maß für die Affinität; in den Methoden zur Bestimmung dieser Energieänderungen sind daher zugleich die Methoden zur Ermittelung der Affinität zwischen den aufeinander reagierenden Stoffen gegeben. Solche Methoden sind z. B. die Messung der elektromotorischen Kraft, die bei chemischen Prozessen auftritt, die Ermittelung des osmotischen Druckes (s. S. 39), die Bestimmung der maximalen äußeren Arbeit usw. Die Wärmemenge, welche bei einem chemischen Vorgange entwickelt wird, ist allein nicht als ein direktes Maß für die Affinität anzusehen, welche die reagierenden Stoffe zueinander besitzen, obschon dieselbe einen gewissen Aufschluß über den Verlauf der Reaktion liefert (vgl. S. 62).

Das Experiment lehrt, daß die Affinität zwischen den verschiedenen Stoffen eine verschieden große ist, ja, daß sie sogar bei einem und demselben Stoffe unter verschiedenen Umständen variieren kann, da es eine Anzahl von Momenten gibt, welche dieselbe wesentlich beeinflussen, die Stärke dieser Kraft vermehren, vermindern oder ganz aufheben. Die wichtigsten Momente, welche durch äußere Anregung fördernd auf die Vereinigung zweier und mehrerer Elemente zu einer chemischen Verbindung, meist durch Zufuhr, bzw. durch Änderung der freien Energie, wirken, sind folgende:

1. Die innige Berührung. Sollen sich Stoffe zu einer chemischen Verbindung vereinigen, so ist es zunächst erforderlich, daß sie in möglichst unmittelbare Berührung miteinander gelangen. Sind die betreffenden Stoffe daher fester Natur, so müssen sie möglichst fein gepulvert sein, um durch die feine Verteilung die Wirkung der Affinität zu ermöglichen, die nur in unmittelbarster Nähe zur Geltung kommt. Jedoch nur in verhältnismäßig seltenen Fällen läßt sich durch inniges Mengen fester Stoffe oder durch starken Druck eine solche Annäherung der betreffenden Moleküle herbeiführen, daß die Affinität zwischen ihren Atomen zur Wirkung kommt. Wesentlich günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn einer der bezüglichen Stoffe ein flüssiger oder ein gasförmiger ist, und noch vorteilhafter natürlich, wenn die zu verbindenden Substanzen sämtlich flüssig oder gasförmig sind, da dann

die gegenseitige Berührung der verschiedenen Moleküle am innigsten ist. So läßt sich z. B. keine chemische Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen durch einfaches Zusammenreiben, trotz der feinsten Verteilung, bewerkstelligen, wogegen wir eine heftige Vereinigung beobachten, wenn fein verteiltes Eisen in geschmolzenen, also flüssigen, oder in dampfförmigen Schwefel eingetragen wird. Dieser Umstand mag auch wohl die Veranlassung zu dem von den älteren Chemikern aufgestellten, jedoch nur teilweise richtigen Satze: „*Corpora non agunt, nisi fluida*“ gewesen sein.

Auf das Prinzip einer möglichst innigen Berührung der betreffenden Stoffe führte man früher auch die Verbindungserscheinungen zurück, welche man als **Kontakt-** oder **katalytische Wirkung** zu bezeichnen pflegt. Gewisse feste Stoffe besitzen, wenn dieselben sich in feiner Verteilung befinden, die Fähigkeit, eine chemische Vereinigung besonders gasförmiger Stoffe zu bewirken, ohne daß die jene Wirkung ausübende Substanz selbst dabei eine Veränderung erleidet, dieselbe daher **scheinbar nur durch ihre Gegenwart** fördernd auf die Affinität wirkt. Zu diesen, als **Katalysatoren** bezeichneten Substanzen gehört das fein verteilte Platin, der sogenannte Platinmohr und der Platinschwamm, welche bei Gegenwart von Sauerstoff eine starke Oxydationswirkung ausüben, ohne scheinbar selbst dabei eine Veränderung zu erleiden. Kommt z. B. Wasserstoff unter diesen Bedingungen mit Platinschwamm in innige Berührung, so findet eine Oxydation desselben zu Wasser mit solcher Heftigkeit statt, daß der Platinschwamm zum Glühen kommt und das nachströmende Wasserstoffgas entzündet wird (**Döbereinersches Feuerzeug**).

Man erklärte diese Erscheinung früher dadurch, daß man annahm, der Sauerstoff würde durch den Platinschwamm verdichtet (ozonisiert) und infolgedessen würden die Moleküle desselben in sehr innige Berührung mit denen des Wasserstoffs gebracht. Nach C. Engler und L. Wöhler verbindet sich das fein verteilte Platin jedoch mit dem Sauerstoff zu einem labilen Superoxyd, bezüglich, unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, zu einem Superoxydhydrat, Verbindungen, welche dann unter steter Regeneration die weiteren Oxydationswirkungen ausüben.

Auch bei anderen katalytisch wirkenden Substanzen, wie dem fein verteilten Gold, gewissen Oxyden und Salzen des Eisens, Chroms, Mangans usw., dem Phosphor, der Kohle und anderen Stoffen dürfte die vorübergehende Bildung von Zwischenprodukten, welche dann auf andere Stoffe einwirken, anzunehmen sein.

2. Der Wechsel der Temperatur. Obwohl eine Reihe von chemischen Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so gibt es doch eine viel größere Zahl von Prozessen, welche sich erst bei erhöhter Temperatur, ja teilweise sogar erst bei den intensivsten Hitzegraden vollziehen. In letzterem Falle muß durch Zufuhr von Energie in Gestalt von Wärme erst das atomistische Gefüge der Moleküle gelockert, bzw. ein Teil derselben in Atome gespalten werden, bevor eine chemische Reaktion zwischen ihnen erfolgt. Wenn hiernach

die Wärme im allgemeinen als ein kräftiger Hebel der Affinitätswirkung anzusehen ist, so gibt es doch andererseits auch Fälle, wo eine Erniedrigung der Temperatur die Bildung chemischer Verbindungen veranlaßt (z. B. die des Chlorhydrats). Sieht man ab von letzteren, verhältnismäßig seltenen Fällen, in denen Temperaturerniedrigung eine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Stoffe veranlaßt, so läßt sich der Satz: „Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert die Affinität der einzelnen Stoffe“ fast als allgemeine Regel aufstellen. Die Untersuchungen von R. Pictet haben sogar ergeben, daß bei Temperaturen zwischen — 125 und — 155° C überhaupt keine Affinitätswirkung mehr stattfindet.

Bei — 125° C wirkt z. B. konzentrierte Schwefelsäure auf gepulvertes Ätznatron nicht mehr ein, ebensowenig reagiert bei dieser Temperatur alkoholische Silbernitratlösung auf Salzsäure.

Diese Erscheinungen können nicht befremden, wenn man erwägt, daß man unter Wärme nicht einen eigentümlichen Stoff (Wärmestoff, *Caloricum*), sondern nur eine Bewegungsform der Materie zu verstehen hat. Die Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur eines Körpers ist daher nur auf eine Vermehrung oder Verminderung der Bewegung der Moleküle des erwärmten oder abgekühlten Körpers zurückzuführen. Eine solche, durch Temperaturerhöhung herbeigeführte Vermehrung der Bewegung der einzelnen Moleküle und der in denselben enthaltenen Atome muß aber naturgemäß auch von einer häufigeren und innigeren Berührung der Moleküle selbst begleitet sein, welche, wie bereits erörtert ist. allein schon in gewissem Umfange eine Erhöhung der chemischen Affinität zur Folge haben muß.

3. Licht. Ein weiteres, die Affinität durch Zufuhr von Energie unter Umständen in hohem Maße förderndes Moment ist das Licht. Stoffe, welche im Dunkeln anscheinend keinerlei Einwirkung aufeinander zeigen, ja sogar im zerstreuten Tageslichte nur äußerst langsam reagieren, vereinigen sich plötzlich im direkten Sonnenlichte, bisweilen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Als Beispiel hierfür möge das Verhalten des Chlors zum Wasserstoff oder des Chlors zum Kohlenoxydgas Erwähnung finden. Die verschiedenfarbigen Lichtstrahlen, welche das weiße Licht zusammensetzen, besitzen jedoch nicht in gleichem Maße die Fähigkeit der Affinitätsvermehrung, sondern ihre chemische Wirksamkeit nimmt zu von den roten nach den violetten Strahlen, so daß die violetten und noch mehr die ultravioletten die chemisch wirksamsten sind. Bei der chemischen Wirkung des Lichtes dürfte es sich weniger um eine Umsetzung der Energie der Ätherschwingungen in Wärme, als um eine Wechselwirkung zwischen den Ätherschwingungen und den chemischen Kräften handeln.

4. Elektrizität. Mit besonderer Leichtigkeit lassen sich namentlich einige gasförmige Elemente mittels des hindurchschlagenden elektrischen

Funkens chemisch vereinigen, z. B. der Wasserstoff und der Sauerstoff zu Wasser, das Chlor und der Wasserstoff zu Chlorwasserstoff usw. Die Wirkung des elektrischen Funkens ist nach Deville auf eine plötzliche Temperaturerhöhung und eine darauf folgende schnelle Abkühlung, die eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne verhindert, zurückzuführen.

5. *Status nascens.* Werden Stoffe durch irgend welches Agens aus einer Verbindung abgeschieden, so zeigen sie in dem Augenblicke des Freiwerdens eine große Neigung, sich miteinander zu vereinigen, welche ihnen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zukommt. Es beruht diese Erscheinung darauf, daß im Momente der Abscheidung, also des Freiwerdens eines Elementes aus einer chemischen Verbindung, die Atome desselben noch nicht zu Molekülen verbunden sind, mithin die Affinität, welche dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen aufeinander ausüben und sie zu Molekülen verbunden hält, nicht erst überwunden zu werden braucht. Während Arsen und Wasserstoff, direkt miteinander in Berührung gebracht, keinerlei Einwirkung aufeinander zeigen, vereinigen sie sich ohne weiteres zu Arsenwasserstoff, wenn sie aus ihren Verbindungen abgeschieden werden, mithin sich im *statu nascendi* befinden. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei verschiedenen anderen Elementen auf.

6. Wasser. Für die Einleitung einiger Reaktionen ist die Gegenwart von Wasser, bisweilen nur in sehr geringer Menge, erforderlich. Absolut trockenes Stickoxyd und trockener Sauerstoff wirken z. B. nicht aufeinander ein, ebensowenig reagiert trockenes Ammoniak auf trockenen Chlorwasserstoff, wogegen diese Gase im feuchten Zustande sich direkt miteinander verbinden. Diese, die Affinität fördernde Wirkung des Wassers ist zum Teil auf die durch dasselbe bedingte Ionisierung der in Reaktion tretenden Elemente oder Verbindungen zurückzuführen.

Als die Affinität vermehrende Momente können unter Umständen auch mechanische Kräfte: Reibung, Druck oder Stoß, in Betracht kommen. In den meisten Fällen dürfte bei der Affinitätswirkung nicht nur das eine oder andere Moment, sondern gleichzeitig mehrere derselben von Einfluß sein.

Das Studium der die Affinität fördernden Einflüsse lehrt jedoch, daß diese Momente unter anderen Verhältnissen auch eine Spaltung zusammengesetzter Stoffe in einfache, oder eine Umlagerung der Atome innerhalb der betreffenden Moleküle bedingen können. Während Wärme, Licht und Elektrizität in vielen Fällen als mächtige Hebel der Affinität wirken, geben sie jedoch auch häufig durch Verminderung oder durch Aufhebung derselben Veranlassung zu dem Zerfallen zusammengesetzter Stoffe in einfache. Ähnlich verhält es sich auch bei dem zersetzenden Einfluß, welchen andere, unter bestimmten Bedingungen die Affinität fördernde Momente auf chemische Verbindungen ausüben:

1. Selbstzersetzung. An einzelnen Verbindungen beobachtet man die eigentümliche Erscheinung, daß sie nach längerer oder kürzerer Zeit, anscheinend ohne jegliche äußere Veranlassung, eine Zersetzung erleiden. Derartige Erscheinungen hat man daher als Selbstzersetzungen bezeichnet. So zerfällt z. B. das Wasserstoffsuperoxyd, eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Sauerstoff, schon in der Kälte allmählich in Wasser und Sauerstoff; das Schwefeltetrachlorid, welches durch Vereinigung von einem Atom Schwefel und vier Atomen Chlor entsteht, in Schwefelchlorür und freies Chlor. Die Atome befinden sich in den Molekülen dieser Verbindungen in so labilem Gleichgewichte, daß dieselben nur unter besonderen Verhältnissen existenzfähig sind (vgl. unten), unter anderen weniger günstigen Bedingungen daher in ihre stabileren Zersetzungsprodukte, scheinbar freiwillig, zerfallen.

2. Schlag, Reibung usw. Als eine weitere Veranlassung von Zersetzungserscheinungen sind auch die rein mechanischen Einwirkungen des Schlagens, Reibens usw. anzusehen, die unter Umständen sogar mit außerordentlicher Heftigkeit (Explosion) eine Zersetzung herbeiführen können: Chlorstickstoff, Jodstickstoff, Kaliumchlorat usw.

Die Bildung einer chemischen Verbindung ist, wie bereits erwähnt, von einer Energieänderung begleitet, indem dieselbe einen anderen Energiegehalt besitzt als die Elemente, aus der sie entstanden ist. Diese Energieänderungen gelangen zum Ausdruck durch die Wärme, welche bei den chemischen Vorgängen abgegeben, bzw. gebunden wird. Jeder chemische Prozeß ist daher mit einem „kalorischen Effekt", einer Wärmetönung, verknüpft. Als Wärmetönung bezeichnet man die Wärmemenge, welche bei der Bildung oder Zersetzung je eines Grammmoleküls oder Mols (Molekulargewicht, ausgedrückt in Grammen) frei oder gebunden wird, gemessen in kleinen Kalorien (Grammkalorien). Die Verbindungen, bei deren Bildung eine Absorption von Wärme stattfindet: endothermische Verbindungen oder Verbindungen mit negativer Wärmetönung —, zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit aus, wogegen Verbindungen, bei deren Bildung eine Entwickelung von Wärme stattfindet: exothermische Verbindungen oder Verbindungen mit positiver Wärmetönung —, eine größere Beständigkeit zeigen, und zwar im allgemeinen umsomehr, je größer die Wärmeentwickelung war, welche bei ihrer Bildung stattfand, bzw. um so geringer infolgedessen ihr Gehalt an freier Energie oder Spannkraft ist.

Chlorstickstoff, Jodstickstoff und Kaliumchlorat sind stark endothermische und infolgedessen leicht zersetzbare Verbindungen. Von den Wasserstoffverbindungen der Halogene sind Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoff exothermisch, Jodwasserstoff ist dagegen schwach endothermisch, seine Beständigkeit ist daher eine weit geringere als die der ersteren Verbindungen. Da bei der Bildung von 20 g Fluorwasserstoff 37,6, bei der von 36,5 g Chlorwasserstoff 22,0, bei der von 81 g Bromwasserstoff 8,4 Kalorien frei, bei der Bildung von 128 g Jodwasserstoff dagegen 1,5 Kalorien gebunden werden, so erklärt es sich, daß der Fluorwasserstoff die größte, der Jodwasserstoff die geringste Beständigkeit besitzt.

Die exothermischen Verbindungen enthalten weniger, die endothermischen Verbindungen dagegen mehr Energie als die Elemente, aus denen sie entstanden sind. Zur Zerlegung in ihre elementaren Bestand-

teile bedarf es daher bei den exothermischen Verbindungen einer steten Zufuhr von Energie, und zwar der Energiemenge, welche bei der Entstehung der Verbindung aus ihren Elementen in Form von Wärme abgegeben wurde. Die Zersetzung selbst erfolgt nur allmählich. Bei den endothermischen Verbindungen genügt oft ein geringer äußerer Anstoß, um dieselben nicht selten zu explosionsartiger Zersetzung zu bringen, bei welcher dann die in jenen Stoffen enthaltene große Menge von freier Energie unter gewaltsamem Zerreißen der Moleküle in Freiheit gesetzt wird. Die Elemente, welche in den endothermischen Verbindungen enthalten sind, haben das Bestreben, in einen stabileren, weniger freie Energie aufweisenden Zustand überzugehen.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Bildung dieser beiden Arten von Verbindungen. Zur Bildung der exothermischen Verbindungen bedarf es nur eines äußeren Anstoßes durch Wärme, Licht, Elektrizität usw., um die einmal eingeleitete Reaktion, ohne weitere Anregung, von selbst zu Ende zu führen. Die endothermischen Verbindungen können dagegen ohne fortwährende Energiezufuhr nicht entstehen, da anderenfalls die chemische Einwirkung der Einzelbestandteile aufeinander aufhört.

Nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie (s. S. 75) muß die bei der Bildung einer chemischen Verbindung abgegebene Wärme, die Bildungswärme, gleich sein der zur Wiederzersetzung derselben nötigen Wärmemenge, der Zersetzungswärme. Die Wärmetönung an sich, bzw. der kalorische Effekt ist jedoch, wie schon auf S. 57 angedeutet wurde, kein direktes Maß für die Affinität. Wenn z. B. bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff zu 18 g Wasser eine Bildungswärme von 68,4 Kalorien auftritt, so ist diese positive Wärmetönung das Ergebnis einer Anzahl von chemischen und physikalischen Teilvorgängen (Spaltung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle zu Atomen, Vereinigung dieser Atome zu Wassermolekülen, Verflüssigung des Wasserdampfes usw.), die ihrerseits teils von positiver, teils von negativer Wärmetönung begleitet sind. Das Studium dieser Wärmetönungen oder dieser kalorischen Effekte ist die spezielle Aufgabe der Thermochemie.

3. Wärme. Obschon im allgemeinen der Satz aufgestellt werden kann: „Wärmezufuhr erhöht die Affinität“, so ist dies doch nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen gültig. Setzt man die Temperaturerhöhung über eine bestimmte Grenze hinaus fort, so wird dadurch ein Zerfallen vieler zusammengesetzter Stoffe in einfachere bewirkt. Es ist sogar mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß durch eine genügend hohe Temperatur alle zusammengesetzten Stoffe einer Zerlegung fähig sind. Die Temperaturgrenze, bis zu welcher einerseits die Wärme die Affinität infolge Zufuhr von Energie, bzw. Vermehrung der Bewegung der Einzelteilchen steigert und über die hinaus sie andererseits die Affinität vermindert oder aufhebt, ist bei den verschiedenen Stoffen eine verschiedene. Während z. B. das Quecksilber bei einer Temperatur, die nahe bei 360° C liegt, sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxyd vereinigt, und letzteres schon bei 400° C wieder in seine Bestandteile zerlegt wird, erleidet das Wasser erst bei den intensivsten Hitzegraden eine Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff, Stoffe, die ihrerseits, sobald die Temperatur etwas erniedrigt wird, sich wieder zu Wasser vereinigen.

Ein derartiges Zerfallen chemischer Verbindungen unter dem Einfluß der Wärme, beruhend auf einem Zerreißen der Moleküle, bezeichnet man, wenn beim Abkühlen eine Wiedervereinigung der getrennten Bestandteile unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung erfolgt, zum Unterschiede der elektrolytischen Dissoziation (s. S. 41) als thermische Dissoziation oder kurz als Dissoziation. Die Temperatur, bei der die Dissoziation beginnt, bezeichnet man als die Anfangstemperatur derselben, die, wo die ganze Menge des in Dissoziation begriffenen Stoffes zerlegt ist, als die Endtemperatur, die dagegen, wo die eine Hälfte aller vorhandenen Moleküle zersetzt, die andere Hälfte noch unverändert ist, als die eigentliche Dissoziationstemperatur. Letztere liegt bei dem Wasser erst bei 2500°.

Die Erscheinung der Dissoziation, welche als eine umkehrbare Reaktion aufzufassen ist, findet eine Erklärung durch die kinetische Theorie der Gase. Wie bereits S. 23 erörtert ist, bewegen sich die Moleküle gasförmiger Stoffe geradlinig durch den Raum, bis sie auf ein Hindernis stoßen, von dem sie gleich elatischen Körpern abprallen, um alsdann von neuem eine geradlinige Bewegung anzunehmen. Dieser Eigenbewegung der Moleküle entspricht auch noch innerhalb der letzteren eine Eigenbewegung der darin enthaltenen Atome, welche mit der Vermehrung oder Verminderung der ersteren, durch Zufuhr oder Entziehung von Wärme, ebenfalls eine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Ist somit mit der Zunahme der Temperatur eine vermehrte Bewegung der Moleküle und intramolekular auch der Atome verknüpft, so kann es nicht überraschen, daß bei einer stetigen Steigerung der Temperatur schließlich ein Stadium einer solchen Lebhaftigkeit der Molekül- und Atombewegung eintritt, daß auch die chemische Affinität, welche bisher die einzelnen Atome innerhalb des Moleküls zusammenhielt, aufgehoben wird, und infolgedessen die Bestandteile der zusammengesetzten Stoffe entweder vollständig oder teilweise als Atome in Freiheit gesetzt werden. Erniedrigt man alsdann die Temperatur, vermindert man also die Bewegung der einzelnen Bestandteile, so gelangt die Affinität wieder zur Geltung, und die ursprüngliche Verbindung wird von neuem gebildet.

Erwärmt man z. B. ein Stückchen Eis, so erleiden die zwischen den Eismolekülen befindlichen Räume eine Ausdehnung, die einzelnen Moleküle selbst somit eine größere Bewegungsfähigkeit, die in dem Flüssigwerden des Eises und weiter in dem Übergange des flüssigen Wassers in Dampf zum Ausdruck kommt. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, so wird die Bewegung der dampfförmigen Wassermoleküle und die der in denselben enthaltenen Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine immer lebhaftere, bis sie bei einer Temperatur, die nahe dem Schmelzpunkte des Platins liegt, schließlich derartig gesteigert wird, daß die chemische Affinität, welche bisher die Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu Wassermolekülen vereinigt hielt, aufgehoben und ein Zerfallen der letzteren (Dissoziation) in größerem Umfange in freie Wasserstoff- und Sauerstoffatome bewirkt wird, die erst bei angemessener Erniedrigung der Temperatur sich von neuem zu Wasserdampfmolekülen vereinigen.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß die Anzahl der zerlegten Moleküle (die Dissoziationsgröße) mit dem Steigen der Temperatur zunimmt. Die Dissoziationsgröße eines Stoffes ist jedoch für jede bestimmte Temperatur eine ganz bestimmte, indem dadurch ein Gleichgewicht ein-

tritt, daß dabei in der Zeiteinheit ebenso viel Moleküle zerlegt, als zurückgebildet werden, z. B.:

$$H^2O \rightleftarrows H^2 + O.$$

Es wird dies auch dadurch ermöglicht, daß nicht alle Moleküle bei einer gegebenen Temperatur die gleiche Geschwindigkeit haben, sondern einige, infolge unregelmäßiger Zusammenstöße, sich schneller, andere langsamer, als die Hauptmenge derselben bewegen, die Bewegung der ersteren somit einer höheren, die der letzteren einer niedrigeren Temperatur entspricht, als sie das Gas wirklich hat. Der Dissoziation werden daher zuerst die sich schneller bewegenden, über die Durchschnittstemperatur erhitzten Moleküle unterliegen, während die sich langsamer bewegenden noch nicht dem Zerfall anheimfallen. Die Dissoziation ist daher nur eine allmähliche, jedoch mit dem Steigen der Temperatur zunehmende.

Dissoziationsfähig überhaupt sind nur exothermische Verbindungen, da nur diese bei ihrer Zerlegung unter dem Einfluß der Wärme Energie aufnehmen. Wesentlich anders erfolgt der Zerfall der endothermischen Verbindungen, welche an sich bei ihrer Zersetzung selbst beträchtlich Wärme entwickeln. Die ihnen von außen noch zugeführte Wärme gibt daher nur den Anstoß zum Zerfall derselben, der unter Umständen sogar explosionsartig stattfindet. Bei Erniedrigung der Temperatur findet daher auch hier keine Rückbildung der ursprünglichen Verbindung statt.

Die Dissoziation hängt jedoch nicht allein von der Temperatur, sondern auch vom Druck ab. Führt man die Erhitzung eines dissoziierbaren Stoffes in einem geschlossenen Gefäße aus, so schreitet häufig die Spaltung nur soweit fort, bis das entwickelte Gas einen gewissen, als Dissoziationstension bezeichneten Druck ausübt, unter welchem dann eine weitere Zersetzung nicht mehr stattfindet. Infolgedessen ist es z. B. nicht möglich, Calciumcarbonat durch Glühen in geschlossenen Gefäßen vollständig in Calciumoxyd und Kohlensäureanhydrid zu zerlegen, eine Zersetzung, die ohne weiteres gelingt, wenn das Kohlensäureanhydrid entweichen kann.

4. Licht. Ähnlich wie durch die Einwirkung der Wärme, werden auch unter dem Einflusse des Lichtes sowohl Verbindungen gebildet, als auch zerlegt. Dieselben violetten oder ultravioletten Strahlen, welche einerseits die Affinität erhöhen, heben sie auch andererseits wieder auf. Namentlich sind es gewisse Metallverbindungen, wie z. B. die des Silbers, Quecksilbers, Goldes, die durch den Einfluß des Lichtes eine Zersetzung erleiden, welche sich durch eine Schwärzung (Abscheidung fein verteilten Metalles) der betreffenden Verbindungen bemerkbar macht.

5. Elektrizität. Wird auch bisweilen durch die Elektrizitätswirkung die Affinität gesteigert, so überwiegt doch im allgemeinen die Zahl der Fälle, wo die Elektrizität anscheinend (vgl. S. 67) dieselbe aufhebt — Verbindungen in ihre Bestandteile zerlegt. Derartige Zersetzungen zusammengesetzter Stoffe durch den elektrischen Strom bezeichnet man als elektrolytische — Elektrolyse. — Die Kontaktelektrizität (*Galvanismus*), welche besonders derartige Zersetzungen veranlaßt, ist sogar als eines der kräftigsten und energischsten Mittel zu betrachten, um zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen; eine Reihe von Stoffen, die selbst durch die intensivsten

Hitzegrade kaum eine Veränderung erleiden, werden durch Elektrolyse mit Leichtigkeit gespalten. Soll indessen der elektrische Strom derartige Zerlegungen bewirken, so ist es erforderlich, daß die zu zerlegenden Stoffe sich im gasförmigen oder im flüssigen Zustande, geschmolzen oder in Lösung, befinden. Tritt dann eine Zersetzung ein, so beobachtet man stets, daß der eine Bestandteil der Verbindung sich am elektropositiven, der andere am elektronegativen Pole abscheidet. So wird z. B. bei der Zerlegung des Wassers der Sauerstoff am positiven, der Wasserstoff am negativen; bei der Elektrolyse der Chlormetalle das Chlor am positiven, das Metall am negativen Pole abgeschieden. Diese Eigentümlichkeit fand früher eine Erklärung in der Annahme, daß in den einzelnen Teilchen der Elemente, die sich zu zusammengesetzten Stoffen vereinigen, entweder positive oder negative Elektrizität a priori vorhanden sei, die nach der stattgehabten Verbindung durch gegenseitige Ausgleichung anscheinend verschwinde, jedoch durch die Elektrolyse wieder zum Vorschein komme. Diese Elektrizitätsverhältnisse der einfachen Stoffe wurden sogar eine Zeitlang zur Erklärung der chemischen Affinität benutzt, indem man die Grundursache der letzteren in einer einfachen elektrischen Anziehung suchte. Die elektro-chemische Theorie, welche namentlich durch Berzelius (1819) ausgebaut und verbreitet wurde, nahm, entgegen der jetzigen Anschauung, nach welcher die kleinsten Teilchen der Elemente an sich nicht elektrisch sind, an, daß die Elektrizität eine Grundeigenschaft der Materie sei, und zwar derartig, daß die Atome der Stoffe an ihren entgegengesetzten Polen verschiedene Elektrizität in ungleicher Intensität besitzen, so daß eine Art derselben stets vorherrschend ist. Hiernach würde ein Stoff elektropositiv oder -negativ sein, je nachdem der positive oder negative Pol das Übergewicht hat, und würden chemische Verbindungen nur durch die gegenseitige Anziehung der ungleichnamigen Elektrizitäten oder deren Ausgleich veranlaßt.

Trotz dieser anscheinend befriedigenden Erklärung der Affinitätserscheinungen, welche die elektro-chemische Theorie aus dem elektrischen Gegensatze der Bestandteile ableitete, hat man diese Theorie doch verlassen müssen, da eine Reihe einfacher Tatsachen hiernach keine Erklärung finden konnte, ja sogar im direkten Widerspruche damit stand. (II. organ. Teil.)

Wie schon erwähnt, sind die freien Elemente an sich nicht elektrisch geladen. Erst nach der Vereinigung derselben zu zusammengesetzten Stoffen vermögen sich die Moleküle der letzteren unter geeigneten Bedingungen (s. S. 41 u. 67) in Ionen zu spalten, welche dann zum Teil mit positiver, zum Teil mit negativer elektrischer Ladung versehen sind.

Immerhin kann es keinem Zweifel unterliegen, daß zwischen den elektrischen und den chemischen Eigenschaften der Elemente ein naher Zusammenhang besteht, da die Größe der Affinität, welche zwei Elemente

zueinander besitzen, der Größe ihrer elektrischen Differenz entspricht, so daß die elektropositivsten Elemente auch gleichzeitig zu den elektronegativsten Elementen die größte Affinität zeigen. Nach dem elektrischen Verhalten ordnete **Berzelius** alle Elemente in eine Reihe, deren erstes Glied am stärksten elektronegativ und deren letztes Glied am stärksten elektropositiv sein sollte. Die übrigen Glieder dieser, später als unrichtig erkannten **elektrochemischen Spannungsreihe** sollten sich je nach ihrer Stellung zu den vorstehenden Gliedern in verschiedenen Graden positiv, zu den nachfolgenden negativ elektrisch verhalten:

— O. S. Se. N. Cl. Br. J. F. P. C. Au. Pt. Ag. Hg. Bi. Sb. Cu. Sn. Pb. Co. Ni. Fe. Cd. Zn. H. Mn. U. Al. Be. Mg. Ca. Sr. Ba. Li. Na. K. +

Das Kupfersulfat: $CuSO^4$, zerfällt bei der Elektrolyse seiner wässerigen Lösung in Kupfer: Cu, Schwefelsäure: H^2SO^4, und Sauerstoff: O,

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad (-\text{Pol}) \quad (+\text{Pol}) \\ 2\,CuSO^4 + 2\,H^2O = 2\,Cu + 2\,H^2SO^4 + 2\,O. \end{array}$$

Diese Erscheinung erklärte man früher dadurch, daß man annahm, daß am negativen Pole das betreffende Metall, am positiven Pole die mit dem Metall verbundene Säuregruppe ausgeschieden würde:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad (-\text{Pol}) \; (+\text{Pol}) \\ CuSO^4 = Cu + SO^4 \end{array}$$

Da der abgeschiedene Säurerest jedoch nicht im freien Zustande existieren konnte, so mußte weiter am positiven Pole eine sekundäre Reaktion stattfinden, indem der Säurerest, wenn die Elektrolyse in wässeriger Lösung stattfand, in Sauerstoff und Säureanhydrid, und letzteres in die entsprechende freie Säure umgewandelt wurde:

$$\begin{aligned} SO^4 &= O + SO^3 \\ SO^3 + H^2O &= H^2SO^4. \end{aligned}$$

Ähnlich dachte man sich den Reaktionsverlauf bei dem Natriumsulfat, welches bei der Elektrolyse seiner wässerigen Lösung in Natriumhydroxyd, Wasserstoff, Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad (-\text{Pol}) \qquad\qquad (+\text{Pol}) \\ Na^2SO^4 + 3\,H^2O = 2\,NaOH + H^2 + H^2SO^4 + O. \end{array}$$

Das Natriumsulfat: Na^2SO^4, sollte zunächst in Natrium: Na, und den Schwefelsäurerest SO^4 zerlegt werden, Stoffe, welche ihrerseits dann mit dem Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff: H, und Sauerstoff: O, sowie Bildung von Natriumhydroxyd: NaOH, und Schwefelsäure: H^2SO^4, in sekundäre Reaktion treten sollten:

$$\begin{aligned} Na^2SO^4 &= Na^2 + SO^4 \\ Na^2 + 2\,H^2O &= 2\,NaOH + H^2 \\ SO^4 + H^2O &= H^2SO^4 + O. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man die Mengenverhältnisse der Stoffe, welche aus verschiedenen Verbindungen durch denselben elektrischen Strom ausgeschieden werden, so findet man nach **Faraday** als **elektrolytisches Gesetz, daß die in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen**, oder daß **in gleichen Zeiten stets eine gleiche Anzahl von Valenzen gelöst wird**. Zerlegt man z. B. den Chlorwasserstoff: HCl, das

Wasser: H^2O, und das Ammoniak: NH^3, durch den galvanischen Strom, so tritt am negativen Pole bei allen drei Verbindungen das gleiche Volum Wasserstoff auf, wogegen am positiven Pole zwar ein gleiches Volum Chlor, aber nur $^1/_2$ Volum Sauerstoff und $^1/_3$ Volum Stickstoff abgeschieden wird. Die elektrolytisch zerlegten Mengen dieser drei Verbindungen stehen daher entsprechend der Valenz des Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs in dem Verhältnis von $1\,HCl : {}^1/_2\,H^2O : {}^1/_3\,NH^3$.

Die zur Zerlegung gelangende Substanz bezeichnete Faraday als Elektrolyt, die Pole als Elektroden, und zwar den positiven als Anode, den negativen als Kathode[1]).

Nach den Untersuchungen von Clausius und besonders von Arrhenius (s. S. 41) nimmt man entgegen den früheren Anschauungen an, daß die Elektrizität nicht die direkte Ursache der Zerlegung zusammengesetzter Stoffe ist, sondern nur der räumlichen Trennung der näheren Bestandteile, welche bereits vorher durch die Auflösung (durch das Lösungsmittel) oder durch andere Umstände, durch elektrolytische Dissoziation (Ionisierung) eine Zerlegung erfahren haben. Wäre es die Elektrizität, welche direkt eine Zerlegung der häufig durch große Affinität zusammengehaltenen Bestandteile einer chemischen Verbindung veranlaßte, so könnte so lange keine Zersetzung eintreten, als die zugeführte elektrische Kraft schwächer bliebe als die vorhandene Affinität. Würde die elektrische Kraft aber allmählich stärker geworden sein als die vorhanden gewesene Affinität, so müßte plötzlich eine sehr lebhafte Zersetzung eintreten. Dies widerspricht jedoch der Erfahrung. Schon der schwächste galvanische Strom ruft sofort Zersetzung hervor, kann somit vorher nicht erst eine Aufhebung der häufig an sich sehr starken Kraft der Affinität bewirkt haben. Es ist daher anzunehmen, daß in der Lösung des Kupfersulfats, Chlornatriums, Natriumsulfats usw. bereits vor der Einwirkung des galvanischen Stromes $Cu^{\cdot\cdot}$, $SO^{4\prime\prime}$, $Na^{\cdot}$, $Cl^{\prime}$, $Na^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $SO^{4\prime\prime}$ als freie Ionen vorhanden sind, die ihrerseits dann durch den galvanischen Strom, zum Teil unter Bildung von Molekülen (s. S. 41) nur noch eine räumliche Trennung und Befreiung von der ihnen als Ionen eigentümlichen elektrischen Ladung erfahren. Da die Lösung an sich nach außen stets unelektrisch erscheint, so beweist dies, daß in derselben gleiche Mengen von positiver und negativer Elektrizität, bzw. eine einander entsprechende Anzahl von positiven und negativen Ionen enthalten sein muß.

---

[1]) Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist ein „Coulomb“ (Coul.), d. h. diejenige Elektrizitätsmenge, welche in 1 Sekunde bei einer Stromstärke von 1 Ampère durch den Querschnitt eines Leiters geht, und welche mit 0,001118 g Silber im Elektrolyten bewegt wird. Ein „Ampère“ (Amp.), die Einheit der Stromstärke, ist diejenige Stromstärke, welche aus wässeriger Silbernitratlösung in 1 Sekunde 0,001118 g Silber (oder die äquivalente Menge eines anderen Ions) ausscheidet.

Ein „Ohm“ ist der elektrische Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° ausübt. Ein „Volt“ ist die elektromotorische Kraft, welche an den Enden eines Leiters von 1 Ohm Widerstand, durch den ein konstanter Strom von 1 Ampère fließt, besteht. 1 Ampère $= \frac{1\ \text{Volt}}{1\ \text{Ohm}}$.

Ein „Watt“, die Einheit der Stromenergie, ist $=$ 1 Volt $\times$ 1 Ampère. Eine „Wattstunde“ ist die Arbeit, welche die Elektrizitätsmenge von einer Ampèrestunde bei einer Spannung von 1 Volt leistet. Eine „Ampèrestunde“ ist die Elektrizitätsmenge, welche bei einer konstanten Stromstärke von 1 Ampère im Verlauf von einer Stunde an einer Elektrode ein- oder austritt.

In besonders hohem Maße besitzt das **Wasser**, welches an sich kaum elektrolytisch dissoziierbar ist, die Fähigkeit, gelöste Stoffe in Ionen zu spalten. Andere Lösungsmittel wirken, mit Ausnahme der **Ameisensäure**, nur in geringem Maße ionisierend. Es scheint die elektrolytische Dissoziation durch Assoziation der freien Ionen an die Moleküle des Lösungsmittels befördert zu werden. Letzteres wirkt hierdurch zugleich als Isolierungsmittel der entgegengesetzt elektrisch geladenen Ionen, so daß dieselben ihre Elektrizität in der Lösung nicht ausgleichen können. Dies ist um so mehr der Fall, je mehr die Menge des dissoziierend wirkenden Lösungsmittels die des Elektrolyten überwiegt. Es wächst daher der Grad der Ionisierung mit der Stärke der Verdünnung.

Die Stärke der elektrischen Ladung, mit welcher die einwertigen Ionen versehen sind, ist unabhängig von der Natur derselben, so daß das stark positive Kaliumion ebenso stark elektrisch geladen ist wie das schwach positive Silberion. Das gleiche gilt von dem stark negativen Fluorion und dem schwach negativen Jodion. Dagegen hängt die Stärke der Positivität, bzw. Negativität der Ionen von der Festigkeit ab, mit welcher diese elektrische Ladung gebunden ist. Infolgedessen bedarf das Jodsilber nur einer sehr geringen, das Fluorkalium einer stärkeren elektromotorischen Kraft, um in die Elemente zerlegt zu werden. Die Tatsache, daß die verschiedenen einwertigen Ionen gleich stark elektrisch geladen sind, kommt durch das **Faraday**sche Gesetz (s. oben) direkt zum Ausdruck.

Die zweiwertigen Ionen enthalten genau doppelt, die dreiwertigen Ionen dreimal so viel elektrische Ladung als die einwertigen. Die Ionen tragen somit so viel elektrische Ladungen, als ihrer Wertigkeit (s. dort) entspricht. Es gilt ferner für diese Vereinigungen der Elemente mit Elektrizität zu Ionen das gleiche Grundgesetz der multiplen Proportionen (s. S. 79) wie für die Verbindungen der Elemente miteinander. Die Erscheinung, daß die verschiedenen Elemente und Atomkomplexe (z. B. SO^4, NO^3) bei der Ionisierung eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge oder ein einfaches Multiplum davon binden, weist darauf hin, daß auch die Elektrizität aus einzelnen Atomen von unveränderlicher Größe besteht. Diese elektrischen Atome werden als positive, bzw. negative „**Elektronen**" bezeichnet. Das Atomgewicht dieser Elektronen ist ein minimales, für die chemischen Zwecke kaum in Betracht kommendes (für die negativen Elektronen nach **Kaufmann** etwa $^1/_{2000}$ des Atomgewichts des Wasserstoffs).

Die **Farbe der Ionen** ist eine verschiedene.. Während die Ione $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, Cl', Br', S'', $NO^{3}{}'$, $SO^{4}{}''$ usw. farblos sind, zeige die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ eine blaue, $Ni^{\cdot\cdot}$ eine grüne Farbe. Die Färbung einer wässerige Salzlösung hängt daher ab von der Färbung der darin enthaltenen freie Ionen. Die Lösung des Kupfersulfats, welche $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, besitzt ein blaue Farbe, die des Kupfercyanür-Cyankaliums: $Cu^2(CN)^2 + 2\,KCN$, welch die Ionen $Cu^2(CN)^{4}{}''$ enthält, ist dagegen ungefärbt. In ersterer Lösun ist das Kupfer durch H^2S fällbar, in letzterer nicht. Ähnlich liegen die Ve hältnisse auch bei anderen Salzen, bei denen die Eigenschaften der wässer gen Lösung durch die Natur der freien Ionen bedingt wird: Eisenchlorü $Fe^{\cdot\cdot}$, $Cl'Cl'$, blaßgrün, Eisenchlorid, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cl'Cl'Cl'$, blaß gelbbraun, beide durc $(NH^4)^2S$ fällbar; Ferrocyankalium: $K^4.[Fe(CN)^6]''''$, gelb, durch $(NH^4)^2$ nicht fällbar; Chlornatrium: $Na^{\cdot}.Cl'$, durch $AgNO^3$ fällbar; Kaliumchlora $K^{\cdot}.[ClO^3]'$, durch $AgNO^3$ nicht fällbar. Wird zu einer neutralen Eise chloridlösung Natriumacetatlösung, deren Ionen farblos sind, zugesetzt, nimmt die Flüssigkeit eine tief rote Färbung an, da das gebildete Ferriacet in der Lösung nicht elektrolytisch dissoziiert ist.

Die „anomalen Reaktionen“, welche das Kupfercyanür-Cyankalium, das Ferrocyankalium, das Kaliumchlorat usw. zeigen, ist auf die Bildung komplexer, Cu, Fe, Cl usw. enthaltender, direkt nicht reagierender Ionen, Komplexionen, zurückzuführen.

Auch die physiologische Wirkung wird bei manchen Salzen durch die Art und durch die Stärke der Dissoziation beeinflußt. Das Cyankalium, welches in Lösung CN-Ionen enthält, wirkt als heftiges Gift, das Ferrocyankalium, welches die komplexen Ionen $Fe(CN)^6$ liefert, ist dagegen ungiftig. Das Silberion Ag des Silbernitrats wirkt stärker desinfizierend als das komplexe Ion $Ag(CN)^2$ des Kaliumsilbercyanids: $KAg(CN)^2$. Das Kaliumquecksilberthiosulfat wirkt infolge seiner geringeren Dissoziationsfähigkeit viel schwächer und langsamer als Quecksilbercyanid, Succinimidquecksilber und besonders Quecksilberchlorid, bei gleichem Quecksilbergehalt der bezüglichen Lösungen.

Bei der Wirkung der Elektrolyte auf höher organisierte Wesen kommen jedoch hierfür nicht der Dissoziationsgrad und die Eigenschaften der Ionen allein in Betracht, sondern auch eine ganze Reihe von anderen Umständen.

Bringt man einen zusammengesetzten Stoff, der der Einfachheit wegen aus den Bestandteilen A und B bestehen mag, zunächst mit einem einfachen Stoffe C derart in Berührung, daß sie chemisch aufeinander einwirken, so kann dies entweder in der Weise geschehen, daß sie sich einfach zu einer Verbindung ABC vereinigen, oder daß A oder B aus der Verbindung AB ausgeschieden, durch C ersetzt wird und so die Körper BC oder AC gebildet werden:

$$\text{I.}\quad AB + C = ABC,$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\} + A,$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + B.$$

Läßt man zwei zusammengesetzte Stoffe unter geeigneten Bedingungen aufeinander einwirken, vielleicht die Stoffe AB und CD, so kann auch hier zunächst eine Addition beider zu einer Verbindung ABCD eintreten, oder ein Austausch der Bestandteile stattfinden, indem sich Stoffe von der Zusammensetzung AC und BD oder AD und BC bilden:

$$\text{I.}\quad AB + CD = ABCD,$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}B\\D\end{matrix}\right\},$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\}.$$

Eine derartige, scheinbar durch Austausch der Bestandteile erfolgende Umsetzung, wie sie je durch die Gleichungen II und III angedeutet wird, bei welcher die einzelnen Stoffe gewissermaßen eine Auswahl unter sich treffen, bezeichnete man früher als Umsetzungen durch Wahlverwandtschaft, und zwar sprach man von einfacher Wahlverwandtschaft, wenn auf einen zusammengesetzten Stoff nur ein einfacher einwirkte, dagegen von doppelter Wahlverwandtschaft, wenn zwei zusammengesetzte Stoffe miteinander in Wechsel-

wirkung traten. Diese, von Bergmann (1775) eingeführten Bezeichnungen sind wenig zutreffend, wenn man erwägt, daß nicht die Elemente die größte Affinität zueinander zeigen, welche verwandte Eigenschaften besitzen, sondern im Gegenteil diejenigen, deren Eigenschaften sehr voneinander abweichen.

Sowohl die Erscheinung der sogenannten einfachen als auch die der doppelten Wahlverwandtschaft läßt sich in folgender Weise interpretieren:

Bringt man einen zusammengesetzten Stoff mit einem einfachen oder mit einem anderen zusammengesetzten Stoffe so in Berührung, daß dieselben chemisch aufeinander einwirken können, so stellt sich das Gleichgewicht der Affinitäten, bzw. chemisches Gleichgewicht (vgl. S. 74) her, falls dasselbe unter den Bestandteilen der miteinander in Berührung gebrachten Stoffe, bzw. deren Ionen, nicht schon vorhanden ist.

Bei diesen Umsetzungen handelt es sich nicht um einen direkten Austausch der Elemente in den aufeinander einwirkenden Verbindungen, sondern nur um Reaktionen der Ionen, welche unter diesen Bedingungen zunächst durch elektrolytische Dissoziation (vgl. S. 41) entstanden sind. Am reaktionsfähigsten werden sich daher solche Verbindungen erweisen, welche in wässeriger Lösung oder unter anderen Bedingungen eine starke Ionisierung erleiden. Eine Umsetzung, bzw. eine Wechselwirkung zwischen zwei zusammengesetzten Stoffen tritt jedoch nur dann ein, wenn aus den vorhandenen Ionen eine Verbindung entstehen kann, die unter den obwaltenden Verhältnissen weniger dissoziiert, z. B. leichter flüchtig oder weniger löslich ist und dadurch dem Reaktionsbereich entzogen wird.

Bei diesen Umsetzungen verläuft die Reaktion jedoch niemals vollständig, sondern es bleibt stets eine bestimmte, wenn auch häufig sehr kleine, sich dem direkten Nachweis entziehende Menge der Ausgangsstoffe unverändert. Bei den meisten Reaktionen handelt es sich nur um die Herbeiführung eines Zustandes des chemischen Gleichgewichts (s. S. 74).

Für sehr viele von diesen Reaktionen kommt das Berthelotsche Prinzip der größten Arbeit in Betracht, nach welchem Substanzen, die chemisch, ohne Beteiligung fremder Energieformen aufeinander einwirken, sich einem Zustande zu nähern suchen, in welchem der Gehalt an freier Energie möglichst gering ist, bzw. der Bildung derjenigen Stoffe zustreben, bei der die größte Wärmeentwickelung stattfindet. Von allgemeiner Gültigkeit ist dieses Prinzip jedoch nicht. Immerhin ist die bei einer Reaktion entwickelte Wärmemenge ein Maß für die Summe der hierbei geleisteten chemischen und physikalischen Arbeit.

Die Momente, welche vermehrend oder vermindernd auf die Affinität einfacher Stoffe einwirken, sind auch auf die Reaktionen, welche zwischen zusammengesetzten Stoffen stattfinden, von wesentlichem Einfluß. Die Verhältnisse gestalten sich jedoch hier viel mannigfaltiger, da zu der

schon früher erörterten, die Affinität beeinflussenden Momenten sich noch weitere gesellen, welche auf den Verlauf der Reaktion der Ionen eine Wirkung ausüben, wie z. B. die Flüchtigkeit, die Schwerlöslichkeit, bezüglich die Unlöslichkeit der entstehenden Stoffe, die Mengenverhältnisse, die Art des Lösungsmittels, die Konzentration usw. Die Zersetzungen erfolgen in obigem Sinne sogar nur dann annähernd vollständig, wenn der neu gebildete Stoff durch Verflüchtigung oder durch Unlöslichkeit unfähig gemacht wird, chemisch weiter in Reaktion zu treten, oder wenn aus anderen Gründen die Bestandteile der neu entstandenen Verbindung durch Verminderung oder Aufhebung der Dissoziationsfähigkeit chemisch unwirksam werden.

Ist der eine von den beiden Bestandteilen einer chemischen Verbindung im freien (nicht ionisierten) Zustande flüchtig, so wird bei der Einwirkung eines Elementes oder eines anderen zusammengesetzten Stoffes die Affinität der Ionen dieses flüchtigen Bestandteiles, namentlich bei höherer Temperatur, leicht überwunden, da derselbe sich im nicht ionisierten Zustande durch die Verflüchtigung dem Bereiche der chemischen Reaktion zu entziehen vermag.

Bringt man z. B. Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Kieselsäure in Berührung, so findet keinerlei Einwirkung statt; schmilzt man aber Kaliumsulfat mit Kieselsäure zusammen, so wird die Schwefelsäure, trotzdem sie zu den stärksten Säuren gehört, unter Bildung von Kaliumsilicat ausgetrieben:

$$2\,K^{\cdot}.SO^{4''} + [H^2SiO^3] = [H^2SO^4] + 2\,K^{\cdot}.SiO^{3''}.$$

Ähnlich verhält es sich mit der Schwerlöslichkeit und Unlöslichkeit. Werden zwei zusammengesetzte Stoffe oder ein zusammengesetzter und ein einfacher miteinander in wässeriger Lösung in chemische Aktion versetzt, und es kann sich hierbei ein schwer- oder unlöslicher Stoff bilden, so wird stets eine Umsetzung, begleitet von der Ausscheidung dieses wenig oder gar nicht mehr dissoziierten, schwer löslichen oder unlöslichen Stoffes, stattfinden.

Mischt man z. B. eine Auflösung von Silbernitrat mit einer solchen von Chlornatrium, so wird sofort nicht dissoziierbares, unlösliches Chlorsilber abgeschieden und lösliches, in die Ionen $Na^{\cdot}$ und $NO^{3'}$ dissoziiertes Natriumnitrat gebildet:

$$Na^{\cdot}.Cl' + Ag^{\cdot}.NO^{3'} = [AgCl] + Na^{\cdot}.NO^{3'}.$$

Natriumnitrat und Chlorkalium zeigen, wenn sie in kalt gesättigter Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, in Berührung gebracht werden, keine Einwirkung aufeinander; die Affinitäten der Ionen befinden sich im Gleichgewicht, weil das Kaliumnitrat und Chlornatrium, die sich bilden könnten, unter diesen Bedingungen gleich stark dissoziiert sind wie das Natriumnitrat und Chlorkalium. Wird dagegen die Mischung der beiden Lösungen bis zum Sieden erwärmt, so findet eine Umsetzung statt, indem sich Kaliumnitrat und Chlornatrium bilden. Diese eigentümliche Erscheinung beruht auf dem Umstande, daß das Chlornatrium bei Siedehitze in Wasser schwerer löslich ist als das vorher vorhandene Chlorkalium und sich infolgedessen als nicht dissoziierter, chemisch unwirksamer Stoff ausscheidet:

$$K^{\cdot}.Cl' + Na^{\cdot}.NO^{3'} = [NaCl] + K^{\cdot}.NO^{3'}.$$

Bei einigen Umsetzungen, welche zwischen zusammengesetzten Stoffen eintreten, ist die Konzentration der betreffenden Lösungen (vgl. Kaliumhydroxyd), sowie das Mengenverhältnis, in dem dieselben zur Anwendung gelangen, von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Eine im Überschuß angewendete Verbindung kann bisweilen die Affinität der Ionen eines in geringerer Menge vorhandenen Stoffes aufheben und infolgedessen eine Umsetzung des letzteren veranlassen. Ändert sich jedoch das Mengenverhältnis der miteinander in Reaktion versetzten Verbindungen, so kann die Umsetzung auch in dem entgegengesetzten Sinne verlaufen. Einen derartigen Vorgang bezeichnet man als eine umkehrbare Reaktion oder als eine Umsetzung, bedingt durch „Massenwirkung".

Wirkt Wasserdampf auf glühendes Eisen in einem offenen Rohre ein, so wird ersterem, unter Bildung von Eisenoxyduloxyd, der Sauerstoff entzogen und infolgedessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, wogegen umgekehrt der Wasserstoff dem Eisenoxyduloxyd unter denselben Versuchsbedingungen Sauerstoff entzieht und wieder Wasser bildet:

I.	$4\,H^2O$	+	$3\,Fe$	=	Fe^3O^4	+	$8\,H$
	Wasser		Eisen		Eisenoxyduloxyd		Wasserstoff
II.	Fe^3O^4	+	$8\,H$	=	$3\,Fe$	+	$4\,H^2O$
	Eisenoxyduloxyd		Wasserstoff		Eisen		Wasser.

Diese scheinbare Anomalie findet eine Erklärung dadurch, daß in dem ersteren Falle (I) der Wasserdampf im Überschuß vorhanden ist und daher der durch teilweise Dissoziation desselben gebildete Wasserstoff durch den überschüssigen Wasserdampf weggeführt wird, infolgedessen nicht zur Wirkung gelangt, wogegen in dem zweiten Falle (II) die Verhältnisse umgekehrt liegen, indem der Wasserstoff in größerer Menge vorhanden ist, das gebildete Wasser daher nicht in Reaktion treten kann, da es als Dampf durch den überschüssigen Wasserstoff entfernt wird.

Erhitzt man dagegen Eisen und Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäße, so tritt ein Gleichgewichtszustand ein, d. h. es wird durch den Wasserdampf ebensoviel Eisen zu Eisenoxyduloxyd oxydiert, als durch den Wasserstoff von letzterem wieder zu Eisen reduziert wird. Bei der gegebenen Temperatur sind daher Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasser und Wasserstoff nebeneinander in einem sich nicht mehr ändernden Verhältnis vorhanden. Dieser Vorgang läßt sich durch die Gleichung:

$$4\,H^2O + 3\,Fe \rightleftarrows 8\,H + Fe^3O^4$$

ausdrücken.

Fügt man zu einer Kaliumnitratlösung verdünnte Schwefelsäure, so tritt äußerlich keine Veränderung ein. Trotzdem hat, wie die thermochemische Untersuchung lehrt, in dieser Mischung eine chemische Umsetzung stattgefunden. Die Schwefelsäure und Salpetersäure haben sich in das als Base vorhandene Kalium geteilt, so daß in der Lösung vier Verbindungen: Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure, enthalten sind. Die Mengenverhältnisse dieser Verbindungen hängen zunächst von der Menge des angewendeten Kaliumnitrats und der zugefügten Schwefelsäure ab. Je mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, desto mehr Sulfat wird sich bilden. Von weiterem Einfluß auf den Reaktionsverlauf sind jedoch auch die Temperatur, der Druck und andere äußere Umstände, so daß es sich bei diesen Reaktionen ebenfalls um chemische Massenwirkung handelt, deren Gesetzmäßigkeit

zuerst von **Goldberg** und **Waage** (1867) eingehend studiert ist[1]). Der Zustand des **chemischen Gleichgewichts**, welcher in obigem Falle nach einer bestimmten Zeit zwischen den einzelnen Verbindungen eintreten wird, ist jedoch nicht als ein Zustand der Ruhe, sondern vielmehr der Bewegung zu betrachten, da in diesem Stadium von jeder Verbindungsform forwährend die gleiche Menge gebildet und wieder zurückgebildet wird:

$$KNO^3 + H^2SO^4 \rightleftarrows KHSO^4 + HNO^3, \text{ bzw.}$$
$$K^{\cdot}.NO^{3\prime} + 2H^{\cdot}.SO^{4\prime\prime} \rightleftarrows K^{\cdot}.HSO^{4\prime} + H^{\cdot}.NO^{3\prime}.$$

Wird die mit Schwefelsäure versetzte Kaliumnitratlösung eingedampft, so kommt ein neues Moment für den Reaktionsverlauf zur Geltung: die leichtere Flüchtigkeit der Salpetersäure, so daß dann die Reaktion vollständig im Sinne der Gleichung:

$$KNO^3 + H^2SO^4 = KHSO^4 + HNO^3, \text{ bzw.}$$
$$K^{\cdot}NO^{3\prime} + 2H^{\cdot}.SO^{4\prime\prime} = K^{\cdot}.HSO^{4\prime} + H^{\cdot}.NO^{3\prime}$$

verläuft.

Auch die direkt als „Rückzersetzungen" bezeichneten Reaktionen, bei denen die direkt wahrnehmbare Umsetzung zwischen zwei Verbindungen sich nicht vollständig, sondern nur bis zu einem bestimmten Stadium vollzieht, sind auf „Massenwirkung" zurückzuführen.

Läßt man z. B. Schwefelsäure und Alkohol in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken, so setzt sich der größte Teil beider Verbindungen im Sinne folgender Gleichung um:

$$\text{I.} \quad H^2SO^4 + [C^2H^5]OH = [C^2H^5]HSO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure — Alkohol — Äthylschwefelsäure — Wasser.

Es bleibt jedoch bei dieser Reaktion stets ein Teil der Schwefelsäure und des Alkohols unverändert, die scheinbar nicht im Sinne der obigen Gleichung aufeinander einwirken. Dies Verhalten erklärt sich dadurch, daß das nach Gleichung I gebildete Wasser, sobald ein bestimmtes Quantum davon vorhanden ist, seinerseits auf die entstandene Äthylschwefelsäure in umgekehrter Richtung „rückzersetzend" wieder einwirkt:

$$\text{II.} \quad [C^2H^5]HSO^4 + H^2O = H^2SO^4 + [C^2H^5]OH$$

Äthylschwefelsäure — Wasser — Schwefelsäure — Alkohol.

In Wirklichkeit schreitet die Einwirkung der Schwefelsäure somit zwar bis zu einem gewissen Stadium fort, jedoch ist dieses Stadium ebenfalls nicht als das eines ruhenden Gleichgewichts anzusehen, nach dessen Erreichung eine Umsetzung überhaupt nicht mehr stattfindet, mithin ein Stillstand in der Reaktion eintritt, sondern vielmehr als derjenige Zustand, in welchem neben der Gleichung I sich auch die Gleichung II vollzieht, beide Umsetzungen somit einander das Gleichgewicht halten, da die Reaktionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten gleich groß geworden ist.

Die **Reaktionsgeschwindigkeit**, d. h. das Verhältnis der umgesetzten Menge eines Stoffes zu der hierzu verbrauchten Zeit, kommt durch die Menge der „Mole" oder „Grammmoleküle" (Molekulargewicht in Grammen ausgedrückt) zum Ausdruck, die von der Gesamtheit der an dem chemischen Vorgang beteiligten Stoffe (Systeme) in der Zeiteinheit um-

---

[1]) Nach dem „**Massenwirkungsgesetz**" ist die chemische Wirkung der an einem chemischen Prozesse teilnehmenden Stoffe proportional der wirksamen Masse, bzw. der in der Raumeinheit enthaltenen Mengen derselben, oder die Reaktionsgeschwindigkeit (s. oben) ist in jedem Augenblick proportional der Menge der Stoffe, welche in diesem Moment vorhanden ist.

gesetzt wird. Als **chemisches Gleichgewicht** kann man daher den Gleichgewichtszustand bezeichnen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit aller an der Reaktion beteiligten Systeme gleich geworden ist. Diese Systeme können **homogen** und **heterogen** sein, je nachdem dieselben in allen Teilen physikalisch und chemisch gleichartig (Wasser und Alkohol) oder nicht gleichartig (Wasser und Chloroform) sind.

Die als „**umkehrbare Reaktionen**" anzusprechenden **Rückzersetzungen** vollziehen sich nur in homogenen Systemen, während für die **Fällungsreaktionen** heterogene Systeme in Betracht kommen. Bei dem Zusammenbringen von Silbernitrat- und Chlornatriumlösung entsteht unlösliches Chlorsilber, welches sich ausscheidet, während darüber sich, als homogenes System, eine Lösung von Natriumnitrat befindet. Diese Ausscheidung von Chlorsilber hat somit zu einem heterogenen System geführt, und zwar ist dieselbe bei genügendem Zusatz von Silbernitrat eine quantitative, da Reaktionen im heterogenen System bis zum vollständigen Verbrauch der reagierenden Stoffe verlaufen. Hierauf basieren die quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmungen, obschon auch hierbei der Reaktionsverlauf, wie bei allen Reaktionen, kein **absolut** vollständiger ist. Die Mengen der Ausgangsstoffe, welche bei den quantitativen Bestimmungen unverändert bleiben, entziehen sich jedoch, ihrer Geringfügigkeit wegen, dem direkten Nachweise, so daß sie ohne Einfluß auf das Resultat der Bestimmung sind.

Auch gasförmige Stoffe können unter Umständen, wenn dieselben als Umsetzungsprodukt auftreten, eine „Rückzersetzung" veranlassen. Wird z. B. das Natriumbicarbonat in wässeriger Lösung erhitzt, so geht es vollständig in Natriumcarbonat über, wenn das abgespaltene Kohlensäureanhydrid entweichen kann:

$$2\,NaHCO^3 = Na^2CO^3 + CO^2 + H^2O$$

Natriumbicarbonat — Natriumcarbonat — Kohlensäureanh. — Wasser.

Wird dagegen das Kohlensäureanhydrid an dem Entweichen gehindert, so bleibt, infolge des hierdurch ausgeübten Druckes, der **Dissoziationsspannung** oder **Dissoziationstension**, auch Natriumbicarbonat unzersetzt, bezüglich es wird aus Natriumcarbonat durch „Rückzersetzung" neu gebildet:

$$Na^2CO^3 + CO^2 + H^2O = 2\,NaHCO^3$$

Natriumcarbonat — Kohlensäureanh. — Wasser — Natriumbicarbonat.

Stöchiometrie [1]).

Bei allen chemischen Prozessen, sowohl bei der Vereinigung der Elemente zu chemischen Verbindungen, als auch bei der Zerlegung zusammengesetzter Stoffe in ihre Bestandteile, findet nie ein Gewichtsverlust an Substanz, ebensowenig aber auch eine Neuerzeugung derselben statt; das Gewicht der gebildeten Produkte ist daher stets genau gleich der Summe der Gewichte der aufeinander einwirkenden Stoffe.

---

[1]) Als „Stöchiometrie" (von στοιχεῖον, der Bestandteil) bezeichnet man den Teil der Chemie, welcher über die bei den chemischen Umsetzungen auftretenden gewichtlichen Regelmäßigkeiten Auskunft gibt. Die Grundzüge der Stöchiometrie ergaben sich aus den Untersuchungen von K. F. Wenzel (1777) und von J. B. Richter (1796 bis 1798), sowie namentlich aus den Arbeiten von Berzelius (1810 bis 1818).

Diese Tatsache, welche zuerst von **Lavoisier** (1774) und in der Neuzeit von **Landolt** (1893) experimentell festgestellt wurde, pflegt als das Prinzip von der Unvergänglichkeit der Materie oder von der Erhaltung der Substanz bezeichnet zu werden. Die Erfahrung hat diese Tatsache stets bestätigt, obschon dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung bisweilen im Widerspruche mit alltäglichen Erscheinungen zu stehen scheint.

Beobachten wir z. B. eine an der Luft brennende Kerze, so findet mit dem allmählichen Abbrennen derselben scheinbar eine Substanzvernichtung statt. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung stellt es sich jedoch heraus, daß bei der Verbrennung gasförmige, nicht ohne weiteres wahrnehmbare Produkte: Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf, gebildet werden, deren Gewichtsmenge genau gleich ist der Summe der Gewichte des abgebrannten Kerzenmaterials und des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs.

Ebenso unveränderlich wie die Gesamtsumme der vorhandenen Materie ist auch die Gesamtsumme aller in der Natur wirkenden Kräfte. Keine Kraftäußerung kann aus nichts entstehen, keine kann vernichtet werden oder spurlos verschwinden, sondern nur von einem Stoffe auf einen anderen übertragen oder durch Änderung der Form in eine andere umgewandelt werden.

Wenn wir z. B. beobachten, daß ein bewegter Körper allmählich infolge der Reibung an einem anderen an der ihm erteilten Geschwindigkeit verliert und schließlich ganz zur Ruhe kommt, so ist seine Bewegung nicht einfach vernichtet, sondern es hat sich in diesem Falle nur die Bewegung der ganzen Masse auf die der kleinsten Teilchen derselben übertragen; beide Körper haben sich infolge ihrer gegenseitigen Reibung erwärmt, die verloren gegangene Geschwindigkeit tritt somit als Wärme auf, oder die sichtbare Bewegung des betreffenden Körpers hat sich in die unsichtbare der kleinsten Teilchen desselben verwandelt, eine Bewegungsform, die sich der sinnlichen Wahrnehmung als Wärme äußert. Umgekehrt läßt sich die Wärmebewegung auch wieder in mechanische Bewegung umsetzen, wie wir es täglich an den Dampfmaschinen usw. beobachten können. In gleicher Weise, wie sich durch mechanische Bewegung Wärme und durch Wärme wieder mechanische Bewegung erzeugen läßt, kann durch Wärme oder durch mechanische Bewegung auch Elektrizität, Magnetismus, Licht usw. hervorgerufen und umgekehrt Elektrizität, Magnetismus und Licht wieder in Wärme oder in mechanische Bewegung verwandelt werden.

Bei allen diesen Umwandlungen der verschiedenen Kräfte, bezüglich der verschiedenen Bewegungsformen ineinander, läßt sich eine vollständige Äquivalenz der Mengen beobachten; verschwindet scheinbar eine Kraft, so tritt jedesmal genau die äquivalente Menge einer anderen auf. Die Quantität der in der Natur wirkenden Kräfte ist eine unveränderliche, sie kann weder vermehrt, noch vermindert, weder vernichtet, noch neu erzeugt werden. Die Allgemeingültigkeit dieses als das Gesetz von der Erhaltung der Kraft oder von der Erhaltung der Energie bezeichneten Fundamentalsatzes der modernen Naturwissenschaft ist zuerst im Jahre 1842 von dem Heilbronner Arzte Julius Robert **Mayer** begründet und ausgesprochen worden. Dasselbe hat

alsdann eine wichtige Bestätigung gefunden durch die gleichzeitig von dem englischen Physiker James Prescott Joule in Manchester angestellten Versuche über das Verhältnis der mechanischen Kraft zur Wärme, woraus er die Äquivalenz von Wärme und Arbeit, bezüglich das mechanische Äquivalent der Wärme ableitete.

Energie ist die Fähigkeit eines Körpers, Arbeit zu leisten. Dieselbe kann als mechanische, thermische, elektrische bzw. magnetische, chemische und als strahlende Energie auftreten. Alle diese Energieformen lassen sich ineinander umwandeln, und zwar so, daß bestimmten Mengen der einen Form bestimmte Mengen der anderen entsprechen. Die Energie ist entweder als aktuelle oder kinetische, d. h. als die lebendige Kraft bewegter Massen, oder als potentielle, die Arbeitsfähigkeit ruhender Massen bedingende, vorhanden. Eine gespannte Feder enthält potentielle Energie, die beim Auseinanderrollen in kinetische übergeht. Die Kraft, welche in den Elementen in Form von chemischer Spannkraft oder chemischer Energie enthalten ist, ist potentielle, die bei den chemischen Prozessen durch diese Kraft eintretende Affinitätsäußerung dagegen kinetische Energie. Die chemische Energie ist diejenige Energieform, welche am häufigsten, speziell im Haushalte der Natur, in Frage kommt.

Als Maßeinheit für Arbeitsleistungen dient das Meterkilogramm: kgm, d. h. diejenige Arbeit, welche geleistet wird, wenn man 1 kg 1 m hoch hebt. Eine Wärmeeinheit oder Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag, wird durch Aufwand von 426 kgm Arbeit erzeugt, oder durch eine Wärmeeinheit lassen sich 426 kg um 1 m hoch heben. Eine Wärmeeinheit entspricht somit 426 Arbeitseinheiten.

Die Zahl 426, welche das konstante Verhältnis der geleisteten Arbeit zur angewendeten Wärme angibt, wird als mechanisches Äquivalent der Wärme, der Wert $^1/_{426}$, welcher diejenige Wärme angibt, die durch eine Arbeitseinheit (Energieeinheit) erzeugt wird, als kalorisches Äquivalent der Arbeit bezeichnet.

Als ein besonderes Charakteristikum chemischer Verbindungen ergab sich die Tatsache, daß bei deren Bildung die Vereinigung der betreffenden Elemente stets nach festen, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen stattfindet. Eine derartige Konstanz der Gewichtsverhältnisse findet sich auch bei den Umsetzungen der zusammengesetzten Stoffe; letztere sind ebenfalls an ganz bestimmte, und zwar an dieselben relativen Gewichtsverhältnisse gebunden, welche bei der Vereinigung der Elemente miteinander in Betracht kommen.

Zerlegt man z. B. den Chlorwasserstoff in seine Bestandteile, so ergibt sich, daß in 100 Gew.-Tln. desselben 97,26 Tle. Chlor und 2,74 Tle. Wasserstoff enthalten sind, mithin Chlor und Wasserstoff in dem Verhältnis von 35,5 : 1 stehen. In analoger Weise ergibt sich für das Quecksilberoxyd ein Gewichtsverhältnis zwischen Quecksilber und Sauerstoff von 100 : 8, indem 100 Gew.-Tle. desselben sich konstant in 92,59 Tle. Quecksilber und 7,41 Tle. Sauerstoff spalten lassen.

Chlorwasserstoff (Salzsäure):	Quecksilberoxyd:
97,26 Tle. Chlor	92,59 Tle. Quecksilber
2,74 „ Wasserstoff	7,41 „ Sauerstoff
100,00 Tle. Chlorwasserstoff,	100,00 Tle. Quecksilberoxyd,
Verhältnis: 35,5 : 1.	Verhältnis: 100 : 8.

Bringt man Quecksilberoxyd und Chlorwasserstoff miteinander in Berührung, so treten beide in chemische Wechselwirkung unter Bildung von Wasser und Quecksilberchlorid. Auch hierbei treten dieselben konstanten Gewichtsverhältnisse auf, welche wir in dem Chlorwasserstoff, zwischen Chlor und Wasserstoff, als 35,5 : 1, im Quecksilberoxyd, zwischen Quecksilber und Sauerstoff, als 100 : 8 ermittelt haben; es verbinden sich stets 35,5 Gew.-Tle. Chlor mit 100 Gew.-Tln. Quecksilber und 8 Gew.-Tle. Sauerstoff mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff:

Chlorwasserstoff	Chlor . . .	35,5	=	Wasser	Wasserstoff .	1
	Wasserstoff	1			Sauerstoff . .	8
Quecksilberoxyd	Quecksilber	100		Quecksilberchlorid	Quecksilber .	100
	Sauerstoff .	8			Chlor	35,5

Quecksilber : Sauerstoff = 100 : 8 — Chlor : Wasserstoff = 35,5 : 1.

Quecksilberchlorid: Quecksilber : Chlor = 100 : 35,5 — Wasser: Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 8.

Diese festen, gewichtlichen Verhältnisse, in welchen sich die Elemente miteinander vereinigen, oder nach denen die Umsetzungen stattfinden, ermittelt man einfach, indem man die Verbindungen in geeigneter Weise in ihre Bestandteile zerlegt und diese einer genauen Wägung unterwirft (quantitative Analyse). Die Konstanz der Gewichtsverhältnisse bei der Bildung und der Zersetzung chemischer Verbindungen kommt in den folgenden stöchiometrischen Fundamentalsätzen zum Ausdruck:

I. Die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, sind feste und unabänderliche.

II. Treten zwei oder mehrere zusammengesetzte Stoffe in chemische Reaktion, so findet die Umsetzung ebenfalls nach festen, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen statt, und zwar nach denselben, nach welchen die Elemente überhaupt miteinander in Verbindung treten.

Diesen beiden stöchiometrischen Hauptsätzen lassen sich auf Grundlage des im vorstehenden Erörterten noch die folgenden beiden Sätze als Basis der stöchiometrischen Rechnungen hinzufügen:

III. Jede chemische Verbindung enthält in allen ihren Teilchen die gleichen Bestandteile, und zwar in demselben Gewichtsverhältnis.

IV. Das Gewicht jedes zusammengesetzten Stoffes ist gleich der Summe der Gewichte seiner Bestandteile.

Um die Regelmäßigkeit in den Verbindungsverhältnissen der einzelnen Elemente untereinander durch Zahlen präzisieren und anschaulich machen zu können, mußte ein Element als Einheit zugrunde gelegt und dann die Gewichtsmenge der übrigen Grundstoffe, mit welchen dasselbe jeweilig in Verbindung tritt, festgestellt werden. Als Einheit wählte man auf Veranlassung von Dalton hierzu das spezifisch leich-

teste Element, den Wasserstoff, und gab ihm bei Aufstellung dieser Verhältniszahlen den Wert 1. Es ist eine derartige Annahme jedoch nur ein Akt der Übereinkunft und der Zweckmäßigkeit, denn man hätte auch jedes andere Element als Einheit hierbei zugrunde legen können und hat es auch getan, indem man die Elemente in ihren Verbindungsverhältnissen auf den Sauerstoff, welchem man die Zahl 10 (Wollaston), 100 (Berzelius), bzw. 16 (Ostwald) gab, bezog.

Geht man, wie bis vor kurzem allgemein üblich, von dem Wasserstoff als Einheit aus und ermittelt die Gewichtsmengen der übrigen Elemente, welche sich mit einem Gewichtsteile Wasserstoff verbinden oder einen Gewichtsteil desselben bei Umsetzungen ersetzen können, so gelangt man zu einer Reihe von Zahlen, welche alle gleichen Wirkungswert besitzen, somit gleichwertig oder äquivalent sind, die man daher als Äquivalentzahlen bezeichnet.

Man hat auf diese Weise ermittelt, daß sich mit einem Gewichtsteile Wasserstoff verbinden (abgerundet):

Sauerstoff	= 8	Gew.-Tle.,
Schwefel	= 16	„
Chlor	= 35,5	„
Stickstoff	= 4,66	„
Kohlenstoff	= 3	„

usw. usw.

Da indessen eine Reihe von Elementen mit dem Wasserstoff keine Verbindung eingeht, dieselben sich jedoch sämtlich leicht mit dem Chlor vereinigen, so hat man bei diesen Elementen die kleinste Gewichtsmenge ermittelt, welche mit 35,5 Gew.-Tln. Chlor, die ihrerseits ja wieder einem Gewichtsteile Wasserstoff äquivalent sind, in Reaktion tritt. Selbstredend hätte man auch jedes andere Element, soweit dasselbe nur mit den übrigen charakterisierte Verbindungen eingeht, mit ähnlichem Erfolge hierzu benutzen können.

Auf diese Weise hat man für die sämtlichen Elemente auf rein gewichtsanalytischem Wege Zahlen ermittelt, die man als Äquivalentgewichte oder Ersatzgewichte bezeichnet, da die durch dieselben ausgedrückten relativen Werte einander gleichwertig — äquivalent — sind und sich bei Umsetzungen gewichtlich vertreten.

Unter Äquivalent- oder Ersatzgewichten versteht man also nur Verhältniszahlen, welche, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, angeben, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elemente sich miteinander verbinden und sich bei Umsetzungen gewichtlich vertreten.

Man könnte hierbei die Frage aufwerfen: Verbinden sich die Elemente nur in einem einzigen, durch diese Äquivalentgewichte ausgedrückten Verhältnis, oder sind sie auch fähig, sich in mehreren Gewichtsverhältnissen zu vereinigen? Ein Blick auf die außerordentlich große Zahl von Verbindungen, welche die bis jetzt bekannten Elemente zu liefern imstande sind, zeigt schon zur Genüge, daß dies in der Tat

der Fall ist; alle einfachen Stoffe dürften sogar wohl mehr oder minder die Fähigkeit besitzen, sich in mehreren Gewichtsverhältnissen miteinander zu vereinigen. Indessen zeigen sich auch hier bestimmte Regelmäßigkeiten und Gesetze; die Elemente vereinigen sich nicht nur nach den einfachen Äquivalentzahlen, sondern auch in Multiplen derselben. Dieses Gesetz, nach seinem Entdecker das Daltonsche Gesetz der konstanten oder der multiplen Proportionen[1]) genannt, welches als ein weiterer wichtiger stöchiometrischer Grundsatz zu betrachten ist, läßt sich auch folgendermaßen formulieren:

Vereinigen sich zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung, so geschieht dies entweder nach den durch die Äquivalentgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen oder in Multiplen (Vielfachen) derselben, ausdrückbar in ganzen Zahlen. So liefert z. B. der Stickstoff mit dem Sauerstoff fünf verschiedene konstante Verbindungen.

Es verbinden sich (abgerundet):

14 (3 × 4,66)	Gew.-Tle.	Stickstoff	mit	8	Gew.-Tln. Sauerstoff,
"	"	"	"	16 = 2 × 8	" "
"	"	"	"	24 = 3 × 8	" "
"	"	"	"	32 = 4 × 8	" "
"	"	"	"	40 = 5 × 8	" "

Diese Verbindungen, welche man als Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickstofftrioxyd, Stickstofftetroxyd, Stickstoffpentoxyd bezeichnet, enthalten alle dasselbe Quantum Stickstoff (3 × 4,66 = 14 Gew.-Tle.), dagegen stehen die Mengen des Sauerstoffs in den einfachen, ganzzahligen Verhältnissen von 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Diese Gesetzmäßigkeiten, welche man bei der Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente beobachtet, sind jedoch noch einer bedeutenden Erweiterung fähig, wenn man außer den rein gewichtlichen Beziehungen auch die räumlichen (volumetrischen) Beziehungen mit in Betracht zieht. Das Studium einer Reihe von Verbindungen lehrt in überraschender Weise, daß dieselben in Dampfform, bei der Zerlegung in ihre Bestandteile (der volumetrischen Analyse), ebenso wie bei ihrem Wiederaufbau aus den betreffenden gasförmigen Elementen (der volumetrischen Synthese), ähnlich den gewichtlichen Beziehungen, Gesetzmäßigkeiten zeigen. Einige Beispiele mögen dieselben erläutern.

---

[1]) Die Beobachtung, daß die Vereinigung der Elemente zu zusammengesetzten Stoffen stets nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, nach stöchiometrischen Quantitäten geschieht, führte Dalton zur Aufstellung und zur Annahme der atomistischen Hypothese (s. S. 4). Da die relative Gewichtsmenge, in der sich ein Element mit einem anderen verbindet, auch in den Verbindungen desselben mit allen übrigen Elementen zur Geltung kommt, so muß dieselbe eine von der Natur des betreffenden Elementes abhängige Konstante sein. Diese in dem Gesetze der konstanten oder multiplen Proportionen zum Ausdrucke gelangende Tatsache findet nach Dalton nur eine Erklärung in der Annahme der Atome, welche in verschiedener Zahl und Gruppierung sich in stets konstanten Gewichtsverhältnissen zu Molekülen chemischer Verbindungen vereinigen.

Unterwirft man ein beliebiges Quantum von konzentrierter Salzsäure (Auflösung von Chlorwasserstoff in Wasser) der Elektrolyse, so wird dieselbe in ihre Bestandteile zerlegt, indem das Chlor am positiven, der Wasserstoff am negativen Pole zur Abscheidung gelangt. Fängt man die beiden sich entwickelnden Gase in einem geeigneten Apparate getrennt voneinander auf, so zeigt sich, daß die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs mit der des Chlors (nachdem die Salzsäure in dem Schenkel des betreffenden Apparates vollständig mit Chlor gesättigt ist) dem Volum nach übereinstimmt. Es müssen also in dem Chlorwasserstoff die beiden Gase zu gleichen Volumteilen miteinander vereinigt sein. Bringt man umgekehrt wieder gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, z. B. je 50 ccm, zusammen und bewirkt ihre Vereinigung durch den elektrischen Funken oder durch das Sonnenlicht, so resultieren 100 ccm Chlorwasserstoffgas, also genau die Summe der beiden Bestandteile. Mit anderen Worten, 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff vereinigen sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff.

Unterwirft man das Wasser, nachdem es zur Erzielung der Leitfähigkeit zuvor mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, in analoger Weise einer elektrolytischen Zersetzung, so wird auch dieses in seine Bestandteile zerlegt[1]), und zwar steht die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs zu der des Sauerstoffs dem Volum nach genau in dem Verhältnis von 2 : 1. Mischt man umgekehrt die beiden Gase in diesem Verhältnis, also vielleicht 100 ccm Wasserstoff mit 50 ccm Sauerstoff, und bewirkt die Verbindung derselben durch den elektrischen Funken, so beträgt das Volum des entstandenen Wasserdampfes genau 100 ccm. Es hat somit eine Volumverminderung (Kontraktion) stattgefunden, indem die ursprünglich vorhandenen 150 ccm nach vollzogener chemischer Verbindung der Bestandteile sich auf 100 ccm verminderten. 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen sich somit zu 2 Vol. Wasserdampf:

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf.

Auch das Ammoniak kann durch Elektrolyse leicht in seine Bestandteile, Stickstoff und Wasserstoff, zerlegt werden, deren Mengen dem Volum nach in dem konstanten Verhältnis von 1 : 3 stehen. Wenn es nun auch nicht gelingt, ein Gemenge aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff durch den elektrischen Funken unmittelbar wieder zu Ammoniak zu vereinigen, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, daß sich auch diese Vereinigung, wenn eine solche direkt möglich wäre, unter Kontraktion der Bestandteile auf zwei Volumina vollziehen würde. Als Belag hierfür mag der Umstand dienen, daß ein beliebiges Volum Ammoniakgas durch den elektrischen Funken genau verdoppelt wird, also z. B. 100 ccm in 200 ccm verwandelt werden, wenn die Einwirkung auf dasselbe eine genügend lange Zeit fortgesetzt wird. Da nun jene 200 ccm, hervorgegangen aus dem halben Volum = 100 ccm, aus drei Volumteilen (150 ccm) Wasserstoff und aus einem Volumteile (50 ccm) Stickstoff bestehen, so läßt sich auch mit Sicherheit annehmen, daß umgekehrt 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff sich wieder zu 2 Vol. Ammoniak vereinigen, also

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak.

---

[1]) Diese Zerlegung ist eine indirekte, da die stark ionisierte Schwefelsäure $2H^{\cdot}.SO^{4''}$, hierbei in H^2 und SO^4 gespalten wird, und der Säurerest dann weiter unter Regeneration von Schwefelsäure, mit dem Wasser im Sinne der Gleichung

$$SO^4 + H^2O = O + 2H^{\cdot}.SO^{4''}$$

in Reaktion tritt.

Aus diesen drei Beispielen ergibt sich somit, daß

1 Vol. Wasserstoff	+	1 Vol. Chlor	=	2 Vol.	Chlorwasserstoff,
2 „ „	+	1 „ Sauerstoff	=	2 „	Wasserdampf,
3 „ „	+	1 „ Stickstoff	=	2 „	Ammoniak

liefern, daß also das Volum der resultierenden Verbindung in Dampfform stets = 2 ist, gleichgültig, ob die Summe der einzelnen Bestandteile dem Volume nach ebenso viel oder mehr beträgt. Diese Regelmäßigkeit in volumetrischer Beziehung wird jedoch nicht nur bei Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor, dem Sauerstoff und dem Stickstoff beobachtet, sondern sie findet auch bei einer Reihe anderweitiger Verbindungen statt, ja es ist sogar wahrscheinlich, daß alle Elemente, mit wenigen Ausnahmen, in ihren Verbindungen diese volumetrische Regelmäßigkeit zeigen würden, wenn uns die Mittel zu Gebote ständen, diese Verbindungen in Dampfform einer Zerlegung zu unterwerfen, oder umgekehrt die Vereinigung ihrer Bestandteile in Dampfform zu bewirken.

Jedoch nicht allein wegen dieser Gesetzmäßigkeiten ist das Studium der volumetrischen Beziehungen der Elemente zueinander von großer Wichtigkeit, sondern auch wegen der hierbei obwaltenden gewichtlichen Verhältnisse. Berücksichtigt man nämlich die Gewichte gleicher Volumina gasförmiger Stoffe, also in unseren Beispielen die des Wasserstoffs, Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs, d. h. mit anderen Worten ihre spezifischen Gewichte[1]), so findet man, daß dieselben zu den auf rein gewichtlichem Wege ermittelten Äquivalent- oder Ersatzgewichten in naher Beziehung stehen.

Die spezifischen Gewichte oder die Volumgewichte des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors, Stickstoffs sind unter Zugrundelegung der Luft bezüglich des Wasserstoffs als Einheit (abgerundet):

	(Luft = 1)	(Wasserstoff = 1)
Wasserstoff	= 0,0693	1
Chlor	= 2,458	35,5
Sauerstoff	= 1,108	16
Stickstoff	= 0,969	14

Diese zunächst nur für jene vier Elemente ermittelten Zahlen drücken indessen nicht nur ihre spezifischen Gewichte aus, sondern sie geben auch gleichzeitig die relativen Gewichtsmengen an, welche bei Berücksichtigung der volumetrischen Beziehungen in chemische Aktion treten; denn ist 35,5 das relative Gewicht eines Volums Chlor und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muß $35,5 + 1 = 36,5$ das relative Gewicht zweier Volumina Chlorwasserstoffgas sein, da ja 1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlorwasserstoffgas liefern.

Ist ferner 16 das relative Gewicht eines Volums Sauerstoff und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muß $16 + 2 \times 1 = 18$ das

[1]) Letztere drücken ja, wie früher (S. 11) erörtert wurde, nur die Gewichte gleicher Volumina der verschiedenen, also auch der gasförmigen Stoffe, bezogen auf eine konventionelle Einheit, aus.

relative Gewicht zweier Volumina Wasserdampf sein, da 1 Vol. Sauerstoff + 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wasserdampf liefern. Ebenso muß die Zahl 17 das relative Gewicht zweier Volumina Ammoniak ausdrücken, da 1 Vol. Stickstoff (14 Gew.-Tle.) und 3 Vol. Wasserstoff (3 × 1 Gew.-Tl.) 2 Vol. Ammoniak liefern. Es zeigen also die durch

Wasserstoff . . . . = 1
Chlor . . . . = 35,5
Sauerstoff . . . . = 16
Stickstoff . . . . = 14

ausgedrückten Werte sowohl die spezifischen Gewichte in Dampfform (Wasserstoff = 1), als auch gleichzeitig die relativen Gewichtsmengen an, welche von den betreffenden Elementen in Verbindung treten; man hat daher die durch jene Zahlen ausgedrückten Werte auch als die Verbindungsgewichte jener Elemente bezeichnet. Man darf jedoch hierbei nicht außer acht lassen, daß auch diese Zahlen, ebenso wie die auf dem alleinigen Wege der Gewichtsanalyse ermittelten Äquivalent- oder Ersatzgewichte, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen, die auf eine willkürliche, konventionelle Einheit, das Volumgewicht des Wasserstoffs (H = 1), bezogen sind.

Da nun nie weniger als 1 Vol. Chlor sich mit 1 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Sauerstoff mit 2 × 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff mit 3 × 1 Vol. Wasserstoff verbindet, so müssen die relativen Gewichte dieser kleinsten Volumina, d. h. die das spezifische Gewicht derselben ausdrückenden Zahlen: Wasserstoff = 1, Chlor = 35,5, Sauerstoff = 16, Stickstoff = 14, auch die relativ kleinsten Gewichtsmengen repräsentieren, welche von diesen Elementen überhaupt in eine chemische Verbindung eintreten. Die kleinste Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, haben wir aber früher als ein Atom desselben charakterisiert (s. S. 6), es müssen also die als Verbindungsgewichte bezeichneten Zahlenwerte auch gleichzeitig die relativen Gewichte der Atome oder die Atomgewichte ausdrücken. Wenn wir daher Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff beziehentlich mit den Symbolen H, Cl, O, N bezeichnen, so deuten diese Symbole auch gleichzeitig die Atomgewichte dieser Elemente an.

Durch Vereinigung von Atomen entstehen aber die Moleküle. Treten daher die durch die relativen Gewichte der Atome, die Atomgewichte, ausgedrückten kleinsten Gewichtsmengen miteinander in Reaktion, so muß die kleinste hierbei entstehende Menge der betreffenden Verbindung auch den Wert eines Moleküls repräsentieren. Das Gewicht eines derart entstandenen Moleküls, oder das Molekulargewicht, muß somit gleich sein der Summe der relativen Gewichtsmengen derjenigen Atome — Atomgewichte —, welche sich an der Bildung des Moleküls beteiligt haben und mithin in demselben enthalten sind.

Verbindet sich also 1 Vol. Wasserstoff (1 Gew.-Tl.) mit 1 Vol. Chlor (35,5 Gew.-Tln.) zu 2 Vol. Chlorwasserstoff (35,5 + 1), so mu

die Zahl 36,5 den Wert jener zwei Volumina, oder den eines Moleküls Chlorwasserstoff ausdrücken:

$$\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}Cl\\35,5\end{matrix}} = \boxed{\begin{matrix}HCl\\36,5\end{matrix}}$$

Ähnlich verhält es sich bei dem Wasser und dem Ammoniak:

$$\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}O\\16\end{matrix}} = \boxed{\begin{matrix}H^2O\\18\end{matrix}}$$

$$\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}N\\14\end{matrix}} = \boxed{\begin{matrix}NH^3\\17\end{matrix}}$$

Die Zahlen 36,5, 18, 17 bezeichnen somit die Werte je eines Moleküls oder dessen relatives Gewicht, das Molekulargewicht.

Als Atomgewicht (Verbindungsgewicht) bezeichnet man somit das relative Gewicht eines Atoms, d. h. der kleinsten Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintritt, als Molekulargewicht das relative Gewicht eines Moleküls, d. h. der kleinsten Menge eines Stoffes (Elementes oder Verbindung), die im freien Zustande auftritt; letzteres ist gleich der Summe der relativen Gewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome.

Hat man in dieser Weise das Molekulargewicht einer dampfförmigen Verbindung ermittelt, so kann man auch mit Leichtigkeit das spezifische Gewicht derselben daraus ableiten; denn drücken die Molekulargewichte den Wert von zwei Volumen der betreffenden Verbindung in Dampfform aus, so muß das spezifische Gewicht oder das relative Gewicht eines Volums derselben, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, gleich der Hälfte desselben sein.

Es ergibt sich so das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffdampfes als 18,25, das des Wasserdampfes = 9, das des Ammoniakgases = 8,5 (H = 1). Es zeichnen sich somit die Symbole obiger drei Verbindungen: HCl, H^2O, NH^3, in ihrer Bedeutung durch eine große Vielseitigkeit aus, indem sie andeuten:

1. aus welchen Elementen die betreffende Verbindung besteht;

2. die Verhältnisse, in welchen die Elemente dem Gewichte nach darin vorhanden sind;

3. wie viele Volume eines jeden Elementes an der Bildung der durch jene Zeichen repräsentierten zwei Volume der dampfförmigen Verbindung Anteil genommen haben;

4. das Volumgewicht oder spezifische Gewicht der Verbindung in Gas- oder Dampfform, bezogen auf Wasserstoff als Einheit.

Bei dem Verfolg dieser Erörterungen über Atom- und Molekulargewicht dürfte sich wohl einerseits die Frage aufdrängen: Bezeichnen die Symbole H, O, Cl, N, bezüglich die hierdurch repräsentierten Atomgewichte den Wert von nur je einem oder vielleicht von 10, 100, 1000 oder n Atomen? andererseits aber auch die: wie groß ist die Anzahl

der in einem Moleküle jener Elemente vorhandenen Atome? Was zunächst die letztere Frage anbetrifft, so sind wir ebenso wenig in der Lage, die absolute Anzahl der im Moleküle eines Elementes oder einer Verbindung enthaltenen Atome anzugeben, wie wir imstande sind, die absoluten Werte der Atomgewichte zu ermitteln, sondern wir müssen uns mit relativen Werten, also mit Verhältniszahlen, bezogen auf eine bestimmte Einheit, begnügen. Wir können also nicht ermitteln, ob in einem Moleküle 10, 20 oder 100 Atome faktisch vorhanden sind, ebensowenig, wie wir angeben können, wie groß das wirkliche Gewicht irgend eines Atomes ist. Wohl aber sind wir imstande, die Anzahl der im Moleküle enthaltenen Atome, ebenso wie die Gewichte derselben, relativ d. h. durch Verhältniszahlen, auszudrücken.

Wir haben in Erfahrung gebracht, daß 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff verbinden. Nehmen wi nun an, die Zahl der hierbei wirksamen Wasserstoffatome betrage *n*, s muß die der entsprechenden Chloratome ebenfalls gleich *n* sein, da au der Gleichheit der beiderseitigen Atom- oder Verbindungsgewichte mi den entsprechenden spezifischen Gewichten (Gasdichten, s. S. 81) not wendig hervorgeht, daß in gleichen Volumen dieser elementaren Gas auch gleich viel Atome vorhanden sind. In den zwei, den Wert eine Moleküles repräsentierenden Volumen Chlorwasserstoff werden sich s mit 2*n* Atome finden. Sind jene *n* Atome Wasserstoff und Chlor gleic bedeutend mit 1, 10, 100, 1000 usw., so sind jene 2*n* Atome des en standenen Moleküls Chlorwasserstoff gleich 2, 20, 200, 2000 usw. D Einfachheit wegen, da das Chlor mit dem Wasserstoff sich nur i einem Verhältnisse verbindet und alle diese Zahlen ja ohnedies n Verhältniszahlen sind, nimmt man an, daß in dem Chlorwassersto moleküle ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor, also in Summ zwei Atome vorhanden sind, daß also in der Formel HCl die Symbole und Cl je ein Atom bezeichnen. Diese Annahme findet durch ei Reihe von weiteren Beobachtungen eine direkte Bestätigung. Das gleic gilt auch für alle übrigen Elemente oder für deren Symbole. Wenn w daher ermittelt haben, daß 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerst zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigen und wir dies durch die Gleichu

$$H^2 + O = H^2O$$

ausdrücken, so deuten wir hierdurch gleichzeitig an, daß in 1 M Wasser 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff enthalten, ebenso 1 Mol. Ammoniak, welchem die Formel NH^3 zukommt, 3 At. Wass stoff mit 1 At. Stickstoff verbunden sind.

Es drücken also die Formeln HCl, H^2O, NH^3 auch aus:

5. wie viele Atome von den einzelnen Elementen sich relativ der Bildung des Moleküls der betreffenden Verbindung beteiligt hab

Haben wir also eine Formel von der Zusammensetzung H^2S (Schwefelsäure), so wird hierdurch weiter ausgedrückt, daß in d Moleküle der Schwefelsäure 2 At. Wasserstoff, 1 At. Schwefel, 4 Sauerstoff vorhanden sind, in dem Moleküle des Strychnins: $C^{21}H^{22}N^{2}$

21 At. Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 2 At. Sauerstoff miteinander verbunden sind [1]).

Zur Erörterung der Frage, wie groß die Zahl der Atome innerhalb des Moleküls der einfachen Stoffe, der Elemente, ist, ist es erforderlich, zunächst auf eine weitere Gesetzmäßigkeit in den volumetrischen Beziehungen der Moleküle im allgemeinen hinzuweisen.

Schon bei Besprechung der Natur der Materie wurde angedeutet, daß die Ausdehnung, welche die Körper durch Wärmezufuhr erleiden, auf eine Ausdehnung der zwischen ihren einzelnen Molekülen befindlichen Zwischenräume und eine hierdurch bedingte erhöhte Beweglichkeit und Bewegung der Einzelmoleküle zurückzuführen sei. Bei festen und flüssigen Stoffen scheint dieses Verhalten bei der Einwirkung der Wärme nicht an einfache Gesetze gebunden zu sein, wenigstens ist die Ausdehnung, welche dieselben durch Zufuhr gleicher Wärmemengen, unter sonst gleichen Bedingungen erleiden, bei verschiedenen Stoffen eine sehr verschiedene. Anders verhält es sich, wenn man dieselben in Dampfform überführt. Erhöht oder erniedrigt man die Temperatur gas- oder dampfförmiger Stoffe, unter sonst gleichen physikalischen Verhältnissen, um eine gleiche Anzahl von Graden, so dehnen sich dieselben in ganz gleicher Weise aus, bezüglich ziehen sich um dasselbe Volum zusammen: Das Volum der Gase ist direkt proportional der Temperatur. — Gay-Lussacsches Gesetz.

Man hat beobachtet, daß jedes Gas bei Erwärmung um 1° C sich um $^{1}/_{273}$ seines Volums ausdehnt, und umgekehrt bei der Abkühlung um 1° C sich um dasselbe Volum zusammenzieht, vorausgesetzt, daß der Druck derselbe bleibt. Bringt man daher 273 ccm eines beliebigen Gases von 0° auf eine Temperatur von + 1°, so nimmt das Volum desselben um 1 ccm zu, und beträgt daher 274 ccm. Erwärmt man es um 20° oder um 100°, so dehnt sich das Volum auch um 20 bezüglich um 100 ccm, zu 293, bezüglich 373 ccm aus. Erniedrigt man die Temperatur von 273 ccm eines gasförmigen Stoffes von 0° auf — 1° oder auf — 10° oder auf — 20° C, so bewirkt man hierdurch eine Volumverminderung beziehentlich um 1, 10, 20 ccm, indem das Volum bei — 1° 272 ccm, bei — 10° 263 ccm und bei — 20° 253 ccm beträgt. Den Bruch $^{1}/_{273}$ = 0,003665 nennt man den Ausdehnungskoeffizienten der Gase.

Eine weitere Regelmäßigkeit in der Vermehrung oder Verminderung des Volums gasförmiger Stoffe zeigt sich auch, bei sonst gleicher Temperatur, durch eine Zu- oder Abnahme des auf ihnen lastenden Druckes. Befindet sich ein beliebiges Gas unter irgend einem bestimmten Drucke und wird derselbe verdoppelt, so wird das Volum des Gases auf die Hälfte zusammengedrückt; vermindert man denselben dagegen bis zur Hälfte, so dehnt es sich bis zu seinem doppelten Volum aus:

[1]) Die Anzahl der Atome, in der sich die Elemente zu dem Molekül einer chemischen Verbindung vereinigen, pflegt man durch arabische Zahlen, die oben oder unten neben die betreffenden Symbole gesetzt werden, zu markieren (vgl. oben). Die Formeln H^2O, NH^3, H^2SO^4, $C^{21}H^{22}N^2O^2$ würden somit auch als H_2O, NH_3, H_2SO_4, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ geschrieben werden können.

das Volum des Gases ist umgekehrt proportional dem Drucke — Boyle'sches oder Mariotte'sches Gesetz. Diese Gleichmäßigkeit in der Zu- und Abnahme des Volums der gasförmigen Stoffe ist vollständig unabhängig von der chemischen Natur derselben, sie findet daher sowohl bei den elementaren Gasen, als auch bei den gasförmigen Stoffen zusammengesetzter Natur statt. Eine derartige charakteristische Eigenschaft der Gase führt einerseits zu dem Schlusse, daß die molekulare Struktur derselben eine wesentlich verschiedene von der Molekularstruktur der festen und flüssigen Stoffe sein muß, sie weist aber auch andererseits darauf hin, daß diese Gesetzmäßigkeit nur bedingt sein kann durch eine vollständige Gleichheit und Übereinstimmung aller gasförmigen Stoffe in betreff dieser Struktur, oder in betreff der Lagerung der Moleküle selbst. Denken wir uns aber den von der Materie ausgefüllten Raum erfüllt von Molekülen, getrennt durch Kraft- oder Wärmesphären, so kann diese gleiche molekulare Struktur aller gas- oder dampfförmigen Stoffe nur dadurch verursacht werden, daß gleiche Volumina der letzteren unter gleichen physikalischen Bedingungen (gleichem Druck, gleicher Temperatur) eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, oder mit anderen Worten, daß die Moleküle aller Stoffe in Dampfform denselben Raum einnehmen, die Molekularvolume derselben gleich groß sind. Dieser wichtige Satz wurde zuerst von Amadeo Avogadro (1811) ausgesprochen, um einige Jahre später durch Ampère (1814) eine weitere Verbreitung zu finden. Derselbe wird daher auch als das Avogadrosche oder als das Ampèresche Gesetz bezeichnet.

Bezeichnet man das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht eines Stoffes als Grammmolekül oder Mol, so würde das unter Normalbedingungen von einem Mol eingenommene Volum als Molvolum zu benennen sein. Das Avogadrosche Gesetz läßt sich dann auch in der Weise ausdrücken, daß das Molvolum aller Gase gleich groß ist. Dasselbe beträgt 22,4 Liter; 2,02 g Wasserstoff (H^2), 32 g Sauerstoff (O^2), 70,9 g Chlor (Cl^2), 28,08 g Stickstoff (N^2), 72,9 g Chlorwasserstoff (HCl), 18,02 g Wasserdampf (H^2O) usw. erfüllen bei 0° und 760 mm Druck den Raum von 22,4 Litern. Das Molvolum: 22,4 Liter, ergibt sich als das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischem Volum (Volum, welches 1 g Gas bei 0° und 760 mm Druck in Cubikcentimetern einnimmt). 1 g Sauerstoff nimmt z. B. im Normalzustande 699,8 ccm ein, das Molvolum ergibt sich daher als 32 . 699,8 = 22,4 Liter.

Mit Hilfe der Konstante 22,4 läßt sich, unter Benutzung des Molekulargewichtes, sowohl das Litergewicht, als auch das spezifische Volum eines gasförmigen Stoffes für 0° und 760 mm Druck berechnen; z. B. für Ammoniak: NH^3 (Molekulargewicht 17,07):

$$22\,400 \text{ ccm} : 17{,}07 \text{ g} = 1000 \text{ ccm} : x; \quad x = 0{,}762 \text{ g (Litergewicht)};$$
$$17{,}07 \text{ g} : 22\,400 \text{ ccm} = 1 \text{ g} : x; \quad x = 1312{,}2 \text{ ccm (spezif. Volum)}.$$

Obschon die durch das Gay-Lussacsche und durch das Mariottesche Gesetz ausgedrückten Beziehungen zwischen dem Volumen der Gase, der Temperatur und dem Drucke nur eine bündige Erklärung in dem Avogadroschen oder Ampèreschen Gesetze finden, so ist letzteres doch nur erst sehr allmählich zur allgemeinen Annahme gelangt. Eine besondere Stütz

hat dasselbe in der kinetischen Gastheorie, bezüglich in der hierdurch gegebenen theoretischen Erklärung des Druckes der Gase gefunden. Nach der kinetischen Gastheorie oder der Theorie der molekularen Stöße ist der Druck eines Gases anzusehen als die Wirkung der zahlreichen Stöße, welche die geradlinig durch den Raum sich bewegenden Gasmoleküle auf den Körper, der den Druck erleidet, ausüben. Dieser Druck ist proportional der Summe der gesamten lebendigen Kraft (dem $\frac{1}{2}$ Produkte aus der Masse und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit) der fortschreitenden Bewegung der in der betreffenden Raumeinheit enthaltenen Masse des Gases. Üben daher zwei Gase einen gleichen Druck aus, so ist die gesamte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in gleichen Volumen enthaltenen Moleküle einander gleich. Der Druck jedes Gases ist jedoch proportional seiner Dichtigkeit und der absoluten (von — 273° C an gezählten) Temperatur. Bleibt die Dichtigkeit die gleiche, so muß mithin der Druck, bezüglich die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, auch proportional sein der Temperatur. Eine gleiche Temperatursteigerung wird somit bei gleichen Volumen verschiedener Gase (bei ursprünglich gleicher Temperatur und Dichtigkeit) eine gleiche Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung bewirken. Umgekehrt wird die Temperatur zweier Gase die gleiche sein, wenn der mittlere Wert der lebendigen Kraft, mit welcher sich die Moleküle geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist. Diese unmittelbaren Beziehungen, in denen Druck und Temperatur eines Gases zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle stehen, machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß in gleichen Volumen verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, auch eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist, denn nur unter dieser Annahme erscheint es verständlich, daß die gesamte lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung in gleichen Volumen verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, eine gleiche ist.

Das Avogadrosche oder Ampèresche Gesetz ist jedoch nur in sehr großer Annäherung richtig, da die Anzahl der in gleichen Volumen enthaltenen Moleküle verschiedener Gase fast niemals absolut, sondern nur sehr annähernd gleich sein kann, da die Raumerfüllung verschiedener Gase nicht absolut genau proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Drucke ist. Diese Abweichungen sind jedoch so gering, daß sie die Anwendung des Avogadroschen Gesetzes zur Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte keineswegs hindern.

Eine scheinbare Ausnahme von dem Avogadroschen Gesetze machen die Moleküle derjenigen Substanzen, welche bei dem Übergange in Dampfform eine Dissoziation (vgl. S. 63) erleiden.

Bei der Bildung des Chlorwasserstoffs (s. S. 80) vereinigt sich 1 Liter Wasserstoff mit 1 Liter Chlor zu 2 Litern Chlorwasserstoff. In jedem Liter Chlorwasserstoff müssen nach dem Avogadroschen Gesetz daher ebensoviel Moleküle Chlorwasserstoff enthalten sein, wie Moleküle Wasserstoff und Chlor in je 1 Liter zuvor vorhanden waren. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn sich die Wasserstoff- und Chlormoleküle bei der Bildung des Chlorwasserstoffs je in zwei gleiche Teile spalten, sich $\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoff mit $\frac{1}{2}$ Mol. Chlor zu 1 Mol. Chlorwasserstoff verbindet. Würden die Moleküle des Wasserstoffs und des Chlors je nur aus einem Atom bestehen, so könnte infolge der Unteilbarkeit der Atome das Volum des aus je 1 Liter derselben gebildeten

Chlorwasserstoffs nach dem Avogadroschen Gesetz nicht 2 Liter, sondern nur 1 Liter betragen (s. unten Quecksilber). Die in den Wasserstoff- und Chlormolekülen enthaltenen, an sich unteilbaren Atome müssen daher je in gerader Anzahl, und zwar mindestens von zwei Atomen vorhanden sein.

Da nun in keiner Verbindung im Molekül weniger Wasserstoff und weniger Chlor enthalten ist, als der Hälfte entspricht, welche in 1 Mol. Wasserstoff bzw. Chlor vorhanden ist, so muß diese Menge auch die kleinste sein, die von diesen Elementen überhaupt in chemische Aktion tritt, d. h. sie muß den Wert eines Atomes (s. S. 6) repräsentieren. Das Atomgewicht des Wasserstoffs und des Chlors beträgt mithin die Hälfte des Molekulargewichts, oder die Moleküle derselben enthalten je zwei Atome.

Das gleiche ergibt sich für den Sauerstoff und für andere Metalloide: 2 Liter Wasserstoff und 1 Liter Sauerstoff vereinigen sich zu 2 Litern Wasserdampf (s. S. 80). In 1 Liter Wasserdampf muß mithin die einem halben Molekül Sauerstoff entsprechende Menge dieses Elementes enthalten sein. Da nun in keiner Verbindung im Molekül weniger Sauerstoff enthalten ist als der Hälfte entspricht, welche in einem Molekül desselben vorhanden ist, so muß auch hier das Atomgewicht des Sauerstoffs die Hälfte des Molekulargewichts betragen, bzw. das Molekül desselben zwei Atome enthalten.

Daß in dem Wasserstoffmolekül überhaupt noch nähere Bestandteile (Atome) enthalten sind, geht schon aus der Tatsache hervor, daß der im atomistischen Zustande befindliche Wasserstoff (im *statu nascendi*, s. S. 60) mit viel größerer Affinität begabt ist, als der gewöhnliche (molekulare) Wasserstoff. In gleicher Weise scheinen alle bisher bekannten Tatsachen zu beweisen, daß das Molekül des Wasserstoffs nicht weiter als in zwei gleiche Hälften zerlegt werden kann, daß mithin die eine Hälfte desselben als ein Atom, bezüglich das Molekül als eine Vereinigung von zwei Atomen zu betrachten ist. Bei dem Joddampfe (s. dort) ist durch den Versuch der direkte Beweis erbracht, daß die Moleküle desselben zwei und nicht mehr Atome enthalten.

Eine Ausdehnung obiger Betrachtungen auf die übrigen nicht metallischen Elemente lehrt, daß die bei weitem größte Zahl derselben in Dampfform, ebenso wie der Wasserstoff, das Chlor und der Sauerstoff aus zwei Atomen besteht, und zwar sind es alle die Elemente, deren spezifisches Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) mit dem Atom- oder Verbindungsgewicht zusammenfällt. Letztere Moleküle bezeichnet man daher als zweiatomige Elementmoleküle.

Eine Ausnahme hiervon machen der Phosphor und das Arsen, bei welchen, wie bei der speziellen Betrachtung der Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts näher erörtert werden wird, das spezifische Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) gleich dem doppelten Atomgewicht ist; das Molekül dieser Elemente muß somit im Vergleich mit den zweiatomigen Elementmolekülen auch die

doppelte Anzahl von Atomen, also deren vier, enthalten. Der umgekehrte Fall tritt ein bei dem Quecksilber, Zink und Cadmium, welche eine weitere Ausnahme von der Zweiatomigkeit der Elementmoleküle bilden; da bei diesen drei Elementen das spezifische Gewicht in Dampfform (Gasvolumgewicht) nur gleich dem halben Atom- oder Verbindungsgewichte ist, so kann das Molekül dieser Elemente auch nur die Hälfte der Atome eines zweiatomigen Elementmoleküls, folglich nur ein Atom enthalten.

Das gleiche ist der Fall[1]) bei dem Argon, Helium und anderen „Edelgasen", sowie vielleicht auch bei den Metallen (vgl. S. 96).

Wird 1 Liter Quecksilberdampf mit 1 Liter Chlor zusammengebracht, so resultiert nur 1 Liter Quecksilberchloriddampf. Diese Erscheinung kann nur darin eine Erklärung finden, daß die Moleküle des dampfförmigen Quecksilbers hierbei keine Spaltung erfahren, mithin durch die Verbindung mit dem Chlor die Anzahl der vorhandenen Moleküle und damit auch das Volum, welches dieselben einnehmen, keine Veränderung erfährt. Da keine Quecksilberverbindung bekannt ist, welche im dampfförmigen Zustande einen größeren Raum einnimmt als das darin enthaltene Quecksilber, so kann das Molekül des Quecksilbers in Dampfform nur ein Atom enthalten[2]).

Man würde somit die Moleküle der Elemente ihrer atomistischen Konstitution nach als vier-, zwei- und einatomige zu unterscheiden haben.

Um auch für die Größe der Moleküle einen Anhalt an einer Verhältniszahl zu gewinnen, hat man auch das Volum der Moleküle auf eine Einheit, nämlich auf die eines Moleküls Wasserstoff, bezogen. Das Molekül des Wasserstoffs besteht, wie in vorstehendem erörtert ist, aus zwei Atomen, es muß also naturgemäß der Raum, den jedes Molekül Wasserstoff einnimmt, auch gleich dem Volum jener zwei Atome Wasserstoff sein. Nimmt aber das Molekül des Wasserstoffs den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein, so müssen auch alle übrigen Moleküle, da sie in Dampfform nach dem Avogadroschen Gesetze, unter gleichen physikalischen Verhältnissen, gleichen Raum einnehmen, diesen Raum von zwei Atomen Wasserstoff erfüllen[3]).

Wenn hiernach die Moleküle einfacher wie zusammengesetzter Stoffe

---

[1]) Es ergibt sich die Einatomigkeit des Argons, Heliums usw. aus dem Verhältnis der spezifischen Wärme (s. S. 93) bei konstantem Druck zu dem bei konstantem Volum, welches wie bei einatomigen Gasen, z. B. Quecksilberdampf, 1,67 beträgt, dagegen bei mehratomigen Gasen zwischen 1 und 1,67 liegt. Bei Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beträgt dasselbe 1,41. Die Einatomigkeit dieser Elemente findet ferner eine Bestätigung durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit derselben, sowie der Schall- und der Ausströmungsgeschwindigkeit.

[2]) Daß in dem Quecksilbermolekül tatsächlich nur ein Atom vorhanden ist, geht auch aus den Beobachtungen von Kundt und Warburg hervor, welche durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe nachwiesen, daß den Molekülen desselben jede innere Bewegung fehlt, daß letztere mithin nicht wie die übrigen Elementmoleküle mehrere Atome enthalten können.

[3]) Nach Clausius kann der Durchmesser eines Gasmoleküls nicht kleiner sein als der fünfhundertmillionste Teil eines Centimeters und die Anzahl der in einem Cubikcentimeter Gas enthaltenen Moleküle nicht größer sein als 6×10^{21}, d. h. als das sechstausendmillionfache von dem Millionfachen einer Million.

in Dampfform den Raum zweier Atome Wasserstoff einnehmen, also gleich groß sind, so ist natürlich das Gewicht derselben, je nach der Natur der betreffenden Stoffe, ein verschiedenes. Die Molekulargewichte müssen jedoch in dem Verhältnis derjenigen Zahlen zueinander stehen, welche das spezifische Gewicht der betreffenden Stoffe in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, ausdrücken, da letztere ja nur angeben, wievielmal ein Gas schwerer ist als ein gleiches Volum Wasserstoff: Die Molekulargewichte sind proportional den Dichtigkeiten.

Das Molekularvolum einer chemischen Verbindung oder eines Elementes erhält man, wenn man das Molekulargewicht durch das spezifische Gewicht jener Stoffe in Dampfform dividiert. Je nachdem letzteres auf die Luft oder den Wasserstoff als Einheit bezogen wird, erhält man für alle Stoffe, die ohne Zersetzung sich in Dampfform überführen lassen, die Zahl 28,9 bzw. 2.

Ist z. B. das Molekulargewicht des Sauerstoffs = 32, das spezifische Gewicht desselben auf Luft bezogen 1,108, so ist das Molekularvolum $\frac{32}{1,108} = 28,9$. Unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ist das spezifische Gewicht des Sauerstoffs = 16, mithin das Molekularvolum $\frac{32}{16} = 2$. Analog ergibt sich bei dem Schwefelwasserstoff $\frac{34}{1,177} = 28,9$, $\frac{34}{17} = 2$. Molekulargewicht = 34, spezifisches Gewicht = 1,177 (Luft = 1) = 17 (H = 1).

Das Molekulargewicht einer Verbindung oder eines Elementes muß sonach gleich dem Doppelten des spezifischen Gewichtes in Dampfform (H = 1), oder dem 28,9 fachen desselben (Luft = 1) sein, während sich umgekehrt das spezifische Gewicht in Dampfform als die Hälfte des Molekulargewichts, oder als der 28,9 te Teil desselben ergeben muß, je nachdem man dasselbe auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezieht.

Fassen wir das im vorstehenden Erörterte nochmals kurz zusammen, so ergibt sich:

1. Die für die Elemente gebräuchlichen Symbole bedeuten je ein Atom.

2. Die Symbole für zusammengesetzte Stoffe drücken ein Molekül derselben aus.

3. Die Moleküle in Dampfform nehmen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur einen gleichen Raum ein, oder gleiche Volumina dampfförmiger Stoffe enthalten unter gleichen physikalischen Verhältnissen eine gleiche Anzahl von Molekülen, oder das Molvolum aller Gase ist gleich groß: 22,4 Liter.

4. Die Moleküle nehmen in Dampfform den Raum von 2 Atomen Wasserstoff ein.

5. Die Moleküle der Elemente enthalten in Dampfform, soweit es sich um Nichtmetalle handelt, im allgemeinen zwei Atome, mit Ausnahme von Phosphor und Arsen, welche deren vier, sowie von Quecksilber, Zink und Cadmium, ferner von Argon, Helium und anderen Edelgasen, welche deren nur eins enthalten.

Bestimmung der Atomgewichte.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes der Elemente in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, gibt ein einfaches Mittel an die Hand zur Bestimmung der Atomgewichte. Der Umstand, daß nur eine kleine Anzahl von Elementen bei erreichbaren Temperaturen sich in Dampfform überführen läßt, beschränkt jedoch diese Methode außerordentlich und macht ihre Anwendung in dieser einfachen Gestalt häufig illusorisch. Indessen da, wo sie zur Anwendung gelangen kann, also bei flüchtigen Elementen, gestaltet sie sich in ihrer Ausführung sehr einfach, indem man nur das spezifische Gewicht des betreffenden Elementes in Dampfform zu ermitteln und weiter zu beobachten hat, ob die so gefundene Zahl auch wirklich die relativ kleinste Gewichtsmenge ausdrückt, welche in dem Moleküle, bezüglich in zwei Volumen einer gasförmigen Verbindung desselben enthalten ist, da nach den früheren Erörterungen die Moleküle der Verbindungen, unter Annahme des Wasserstoffs als Einheit (1 At. H = 1 Vol.), den Raum von 2 Vol. in Dampfform einnehmen (vgl. S. 81). Hat man z. B. für den Schwefel als spezifisches Gewicht in Dampfform die Zahl 32 (H = 1) gefunden, so muß diese auch das Atomgewicht desselben ausdrücken, unter der Voraussetzung, daß in 2 Vol. einer gasförmigen Verbindung desselben, vielleicht dem Schwefelwasserstoff, wirklich auch 1 Vol. oder 32 Gew.-Tle. Schwefel enthalten sind. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs lehrt nun in der Tat, daß in 2 Vol. dieses Gases 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf miteinander verbunden sind, daß also 2 Gew.-Tle. Wasserstoff mit 32 Gew.-Tln. Schwefel 34 Gew.-Tle. Schwefelwasserstoff liefern. Die Zahl 32 drückt somit die relativ kleinste Menge aus, welche von dem Schwefel in Verbindung eintritt, sie ist mithin dessen Verbindungs- oder Atomgewicht, da bisher keine andere gasförmige Verbindung bekannt ist, in deren Doppelvolumen noch kleinere Gewichtsmengen des Schwefels vorhanden wären.

Man würde von letzterer Bestimmung absehen und ohne weiteres das spezifische Gewicht in Dampfform mit dem Atomgewicht identifizieren können, wenn man bei den Formeln davon abstrahieren wollte, daß sie in Dampfform sämtlich den Raum von 2 At. Wasserstoff repräsentieren, und daß die einzelnen Symbole der Elemente, bezüglich der hierdurch repräsentierten Atomgewichte, auch die kleinste Menge bezeichnen sollen, in welcher die Elemente in jene 2 Vol. der dampfförmigen Verbindung eintreten. Wie notwendig diese Ermittelungen sind, das zeigt die Betrachtung der volumetrischen Beziehungen einerseits des Phosphors und Arsens, andererseits des Quecksilbers, Zinks und Cadmiums, also derjenigen Elemente, welche wir bereits als Ausnahmen von der allgemeinen Zweiatomigkeit der Moleküle der einfachen Stoffe kennen gelernt haben.

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens, der Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, zeigen in ihrem chemischen Charakter sowohl, als auch in ihrer Zusammensetzung eine gewisse Analogie mit der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, dem Ammoniak. Ebenso wie letzterem die Formel NH^3 zuerteilt wird, hat man jenen die Formel PH^3 und AsH^3 gegeben. Das spezifische Gewicht des Phosphordampfes wurde als 62, das des Arsendampfes als 150 (H = 1) ermittelt. Man sollte nun vermuten, daß jene Zahlen, ebenso wie die Zahl 14 (das spezifische Gewicht des Stickstoffs) auch gleichzeitig der Ausdruck für das Atomgewicht dieser Elemente sei. Dieses ist jedoch, wie das Studium der volumetrischen Beziehungen des Phosphor- und Arsenwasserstoffs lehrt, nicht der Fall, da die kleinste Menge dieser Elemente, welche in 2 Vol. jener Verbindungen eintritt, nicht 62 bzw.

150 Gew.-Tle., sondern nur $\frac{62}{2} = 31$ bzw. $\frac{150}{2} = 75$ beträgt. Während in dem Ammoniak

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak

liefern, sind in dem Phosphor- und Arsenwasserstoff

3 Vol. Wasserstoff + $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff
3 Vol. Wasserstoff + $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf zu 2 Vol. Arsenwasserstoff

vereinigt. Es verbinden sich also

3 Gew.-Tle. Wasserstoff + 31 Gew.-Tle. Phosphor zu 34 Gew.-Tln. Phosphorwasserstoff,
3 Gew.-Tle. Wasserstoff + 75 Gew.-Tle. Arsen zu 78 Gew.-Tln. Arsenwasserstoff,

und sind somit die Verbindungs- oder Atomgewichte nur halb so groß als das spezifische Gewicht in Dampfform, sie betragen also 31 für Phosphor, 75 für Arsen.

Wollten wir nur den Resultaten der volumetrischen Analyse Rechnung tragen und davon abstrahieren, daß die Formeln der Verbindungen das Gewicht von 2 Vol. repräsentieren, so würden wir die Formeln des Phosphor- und Arsenwasserstoffs anstatt PH^3 und AsH^3 auch als PH^6 und AsH^6 schreiben können. Während jedoch erstere Formeln nach Analogie aller übrigen Elemente und Verbindungen ausdrücken, daß 1 At. Phosphor mit 3 At. Wasserstoff zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff und 1 At. Arsen mit 3 At. Wasserstoff zu 2 Vol. Arsenwasserstoff vereinigt sind, würden letztere der Ausdruck dafür sein, daß 1 Vol.-Gew. (2 At.) Phosphor und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff, und 1 Vol.-Gew. (2 At.) Arsen und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Arsenwasserstoff verbunden sind. Um diese Anomalie zu vermeiden, ist das Atomgewicht hier nicht mit dem spezifischen Gewichte zu identifizieren, sondern nur gleich der Hälfte desselben zu setzen.

Gerade umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei dem Quecksilber, Zink und Cadmium. Das spezifische Gewicht des Quecksilberdampfes wurde als 100 ermittelt, wogegen die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in 2 Vol. einer seiner vergasbaren Verbindungen enthalten ist, nicht 100, sondern 200 Gew.-Tle. beträgt. Es ist also hier das Atom- oder Verbindungsgewicht gleich dem doppelten Volum- oder spezifischen Gewichte zu setzen. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei dem Zink und Cadmium beobachtet.

Wie schon erwähnt, ist die Zahl der Elemente, welche bei erreichbaren Temperaturen sich vergasen lassen, eine sehr beschränkte; man hat daher zu folgenden weiteren Methoden der Atomgewichtsbestimmung seine Zuflucht genommen:

1. Indem man ermittelte, welche kleinste Gewichtsmenge des nicht flüchtigen Elementes in 2 Vol. einer seiner gasförmigen oder leicht zu verflüchtigenden Verbindungen enthalten ist, und diese dann mit dem Atomgewichte identifizierte. So wurden die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Siliciums, Wismuts, Eisens usw. bestimmt, indem man beispielsweise ermittelte, daß in 2 Vol. der Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, dem Methan, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gew.-Tle. und 12 Gew.-Tle. Kohlenstoff enthalten sind. Da auch in anderen flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs die Zahl 12 stets die relativ kleinste Gewichtsmenge desselben repräsentiert, welche in Verbindung eintritt, so hat man dieselbe als den Maximalwert für das Atomgewicht des Kohlenstoffs angenommen, und daher dem Methan die Formel CH^4 gegeben. In analoger Weise fand man das Atomgewicht des Siliciums als 28,2,

das des Wismuts als 208,5 und das des Eisens als 55,9. Mit Vorliebe wählt man zu dieser Art der Atomgewichtsbestimmung die Wasserstoffverbindungen, da diese sich durch Einfachheit in den volumetrischen Beziehungen charakterisieren, während man in den Fällen, in welchen Verbindungen mit Wasserstoff nicht bekannt sind, die Verbindungen der Halogene, besonders des Chlors, welche sich mit allen Elementen zu größtenteils unzersetzt flüchtigen Verbindungen vereinigen, der Ermittelung des Atomgewichtes zugrunde legte.

2. Indessen auch hiervon gibt es Ausnahmen, da es Elemente gibt, deren Halogenverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind, ja von denen flüchtige Verbindungen überhaupt bis jetzt nicht bekannt sind. Bei derartigen Elementen hat man wohl den Weg der gewichtlichen Ermittelung eingeschlagen, indem man bestimmte, wie viel Gewichtsteile des betreffenden Elementes imstande sind, den Wasserstoff oder das Chlor in 2 Vol. Chlorwasserstoff, Wasser oder einer anderen, ihrer volumetrischen Zusammensetzung nach genau bekannten, flüchtigen Verbindung zu ersetzen. Es zeichnet sich jedoch diese Methode durch eine gewisse Unsicherheit aus, indem sie allein, d. h. ohne andere Anhaltspunkte, in vielen Fällen nur einen ungefähren Anhalt liefert.

3. Bringt man dagegen die nach 2. erzielten Zahlen in Beziehung zu den Resultaten, welche die Untersuchung der spezifischen Wärme der betreffenden Elemente ergibt, so erlangen sie demungeachtet eine gewisse Wichtigkeit. Bei einem Vergleiche der spezifischen Wärme gerade der festen, nicht flüchtigen Elemente stellen sich in den Beziehungen zu dem Atomgewichte derselben derartige Gesetzmäßigkeiten heraus, daß diese als ein äußerst wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes zu betrachten ist.

Erwärmt man gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe um eine gleiche Anzahl von Graden, so ist die hierzu erforderliche relative Wärmemenge eine verschiedene. Reduziert man letztere auf eine Einheit, so bezeichnet man die relativen Wärmemengen, welche erforderlich sind, um jene Gewichtseinheit der Stoffe von 0 auf 1° zu erwärmen, als die spezifische Wärme oder Wärmekapazität der letzteren. Als solche Einheit hat man die Wärmemenge angenommen, welche notwendig ist, um 1 kg Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen. Hat man daher für das Natrium oder das Silber die spezifische Wärme = 0,2934 und 0,0570 gefunden, so drücken diese Zahlen nur aus, daß, wenn 1 kg Wasser zur Erwärmung von 0 auf 1° einer Wärmemenge = 1 bedarf, für ein gleiches Quantum Natrium oder Silber nur eine solche von 0,2934 bzw. 0,0570 notwendig ist. Vergleicht man die für die spezifische Wärme der im festen Aggregatzustande befindlichen Elemente gefundenen Werte mit den Atomgewichten, so ergibt sich, daß, je größer das Atomgewicht eines Elementes ist, um so kleiner ist die spezifische Wärme desselben. Atomgewicht und spezifische Wärme sind somit umgekehrt proportional oder das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme, **die Atomwärme**, ist für feste Elemente eine konstante Zahl.

Dulong und Petit, welche dieses wichtige Gesetz zuerst (1819) erkannten, folgerten hieraus, daß die Atomwärme der verschiedenen Elemente genau dieselbe sei, oder daß die durch die Atomgewichte der Elemente ausgedrückten Gewichtsmengen zu einer gleichen Temperaturerhöhung auch einer gleichen Wärmemenge bedürfen.

Nachstehende Zahlen lassen ohne Schwierigkeit erkennen, daß die Atomwärme der einzelnen festen Elemente nur innerhalb enger Grenzen

variiert, und daß als deren mittlerer Wert ungefähr die Zahl 6,4 zu betrachten ist. Eine scheinbare Ausnahme von dieser Regelmäßigkeit machen vier Elemente von Metalloid- oder metalloidähnlichem Charakter, Kohlenstoff, Bor, Silicium, Beryllium, bei denen die Atomwärme zwischen 0 und 100° beträchtlich niedriger als 6,4 gefunden wurde. Es haben jedoch die Untersuchungen von Weber und für das Beryllium von Nilson und Petterson gezeigt, daß die spezifische Wärme dieser Elemente oberhalb einer bestimmten Temperatur nahezu konstant wird, und daß sie dann dem Dulong-Petitschen Gesetze entspricht. Diese Temperatur liegt für Silicium bei etwa 230°, für Kohlenstoff bei etwa 980°, für Bor wahrscheinlich bei 600° und für Beryllium bei etwa 500° C. Die kleinen Schwankungen über und unter diesen mittleren Werten sind nur durch die unumgänglichen Fehlerquellen, mit denen die Methoden der Bestimmung der spezifischen Wärme verknüpft sind, bedingt, sie würden verschwinden, wenn es gelänge, die dabei obwaltenden Schwierigkeiten vollkommen hinwegzuräumen.

Elemente	Spezifische Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Antimon	0,0508	120,2	6,11
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	206,9	6,50
Brom	0,0843	80	6,74
Eisen	0,1138	55,9	6,38
Gold	0,0324	197,2	6,39
Jod	0,0541	127	6,87
Kalium	0,1655	39,1	6,45
Kupfer	0,0952	63,6	6,05
Magnesium	0,2499	24,4	6,09
Natrium	0,2934	23	6,74
Phosphor	0,189	31	5,90
Platin	0,0324	194,8	6,30
Quecksilber	0,0319	200	6,38
Schwefel	0,178	32	5,70
Silber	0,0570	108	6,16
Wismut	0,0308	208,5	6,41
Zinn	0,0562	119	6,60
Zink	0,0955	65,4	6,24

Die Verwertung dieser Gesetzmäßigkeit zur Bestimmung des Atomgewichtes ist eine einfache, da letzteres gleich dem Quotienten aus Atomwärme (im Mittel 6,4) und der spezifischen Wärme sein muß. So ist z. B. die Atomwärme des Quecksilbers = 6,38, die spezifische Wärme = 0,0319, das Atomgewicht mithin $= \frac{6,38}{0,0319} = 200,0$, genau dieselbe Zahl, welche auf volumetrischem Wege ermittelt wurde. In ebenso einfacher Weise läßt sich feststellen, ob die auf gewichtlichem Wege gefundenen Äquivalentzahlen mit dem Atomgewichte übereinstimmen, oder ob dieses ein Multiplum oder nur einen Teil davon beträgt. Von dem Natrium treten 23, 46, 69 Gew.-Tle. in Verbindung ein, je nachdem es sich mit 1 At. Chlor = 35,5 Gew.-Tl., 1 At Sauerstoff = 16 Gew.-Tln. oder 1 At. Stickstoff = 14 Gew.-Tln. vereinigt

von dem Silber betragen die entsprechenden Mengen 108, 216, 324 Gew.-Tle. Will man nun ermitteln, welcher jener drei Werte mit dem Atomgewichte zu identifizieren ist, so ist nur erforderlich, das Produkt aus je einer dieser Zahlen und der spezifischen Wärme des betreffenden Elementes mit der mittleren Atomwärme (6,4) zu vergleichen, um dann die Gewichtsmenge, welche hierbei den größten Annäherungswert an jene Zahl liefert, als Atomgewicht zu betrachten.

Natrium: Die spezifische Wärme wurde gleich 0,2934 ermittelt.

$$23 \times 0{,}2934 = 6{,}74$$
$$46 \times 0{,}2934 = 13{,}48$$
$$69 \times 0{,}2934 = 20{,}22.$$

Die Zahl 23 ist somit als das Atomgewicht des Natriums zu betrachten.

Silber: Die spezifische Wärme = 0,0570.

$$108 \times 0{,}0570 = 6{,}16$$
$$216 \times 0{,}0570 = 12{,}32$$
$$324 \times 0{,}0570 = 18{,}48.$$

Auch hier ist also die erste Zahl: 108, als das Atomgewicht des Silbers anzusehen.

4. Weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Atomgewichte hat auch der Vergleich analoger chemischer Verbindungen geliefert, sei es durch die Art der Zusammensetzung oder der Zersetzungsprodukte, oder sei es bezüglich der Kristallform. Besonders war es das Studium des Isomorphismus, welches wertvolle Aufschlüsse und Bestätigungen bezüglich der Größe der Atomgewichte lieferte.

Bestimmung des Molekulargewichts.

Bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente stehen nach vorstehenden Erörterungen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung, von denen man je nach den Eigenschaften des betreffenden Stoffes bald die eine, bald die andere auswählen kann. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Ermittelung der Molekulargewichte der Elemente. Hierzu ist es erforderlich, das spezifische Gewicht derselben in Dampfform zu bestimmen. Der auf diese Weise, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, ermittelte Wert ist dann zur Bestimmung des Molekulargewichts nur zu verdoppeln, da letzteres in allen Fällen gleich dem Doppelten des spezifischen Gewichts in Dampfform ist (s. S. 90). Es ist dies eine einfache Konsequenz der früher gemachten Annahme, daß die Moleküle in Dampfform den Raum von 2 At. Wasserstoff einnehmen. Legen wir aber den Wasserstoff als Einheit des Volums zugrunde, so müssen wir naturgemäß, wenn wir das Gewicht der Moleküle ins Auge fassen, diese Einheit auch in gewichtlicher Beziehung annehmen. Enthält aber das Wasserstoffmolekül zwei Atome, so muß auch dessen relatives Gewicht gleich dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffs, also, da hier Atom- und spezifisches Gewicht zusammenfallen, auch gleich dem zweifachen spezifischen Gewichte dieses Elementes sein. Es ist somit allgemein das Molekulargewicht eines Elementes gleich dem Doppelten seines Volum- oder spezifischen Gewichts in Dampfform (H = 1).

Bei den Metallen ist von Heycock und Neville das Molekulargewicht aus der Erniedrigung des Schmelzpunktes, welche das Zinn, Wismut, Cadmium oder Blei bei Legierung mit denselben erleiden, bestimmt. Hierbei ergab sich z. B. für Natrium der Wert 23, für Silber: 107, Kupfer: 63,

Gold: 196. Es würden somit nach diesen Bestimmungen bei den Metallen Molekulargewicht und Atomgewicht zusammenfallen, oder die Metalle im Molekül nur ein Atom enthalten, eine Eigenschaft, welche durch die Ermittelung der Dampfdichte allerdings bisher nur für das Zink, Cadmium und Quecksilber bestätigt ist.

Das Verhältnis zwischen dem Molekular- und Atomgewicht eines Elementes hängt ab von der Atomigkeit des Moleküls, d. h. von der Anzahl der im Moleküle des betreffenden Elementes enthaltenen Atome. Fällt das spezifische oder Volumgewicht mit dem Atomgewichte zusammen, wie bei der Mehrzahl der Elemente, und ist daher das Molekül, nach früheren Erörterungen, zweiatomig, so ist das Molekulargewicht gleich dem doppelten Atomgewichte; ist dagegen das spezifische Gewicht doppelt so groß als das Atomgewicht, wie bei dem Phosphor und Arsen, deren Molekül infolgedessen als vieratomig betrachtet werden muß, so beträgt das Molekulargewicht das Vierfache des Atomgewichts, während schließlich bei Quecksilber, Zink, Cadmium das Atom- und Molekulargewicht zusammenfällt, da ersteres das Doppelte des spezifischen Gewichts beträgt und mithin das Molekül dieser Elemente nur einatomig ist:

Namen der Elemente	Spezifisches Gewicht (H = 1)	Atom-gewicht	Molekular-gewicht	Atomig-keit
Wasserstoff	1	1	2	2
Chlor	35,5	35,5	71	2
Sauerstoff	16	16	32	2
Stickstoff	14	14	28	2
Phosphor	62	31	124	4
Arsen	150	75	300	4
Quecksilber	100	200	200	1
Zink	32,5	65	65	1
Cadmium	56	112	112	1

Ähnlich wie mit der Bestimmung des Molekulargewichts von Elementen, verhält es sich auch mit den Molekulargewichtsbestimmungen von zusammengesetzten Stoffen, von chemischen Verbindungen. Auch hier ist das spezifische Gewicht des betreffenden Stoffes in Dampfform zu bestimmen und ist der hierbei, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ermittelte Wert sodann zu verdoppeln. Hat man z. B. das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffs in Dampfform gleich 18,25 gefunden, d. h. ermittelt, daß der Chlorwasserstoff 18,25 mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoff ist (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur), und ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich dem Doppelten des spezifischen Gewichts, so muß naturgemäß das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffdampfes auch gleich sein dem Zweifachen seines Volumgewichts, also 2 × 18,25 oder 36,5.

Für nicht flüchtige chemische Verbindungen verwendet man zur Bestimmung der Molekulargröße die Werte, welche die Ermittelung der Erniedrigung des Erstarrungspunktes, bzw. die Erhöhung des Siedepunktes von Lösungen der betreffenden Stoffe liefert (s. II. organ. Teil). Auch der Einfluß, welchen die zu untersuchenden Verbindungen auf den osmotischen Druck (s. S. 39) und auf den Dampfdruck von Lösungsmitteln ausüben dient zur Bestimmung der Molekulargröße derselben.

nente	Symbol	Atomgewichte O = 16	Atomgewichte H = 1	Elemente	Symbol	Atomgewichte O = 16	Atomgewichte H = 1
inium .	Al	27,1	26,9	Nickel . . .	Ni	58,7	58,3
ion . .	Sb	120,2	119,3	Niobium . .	Nb	94	93,3
ı . . .	A	39,9	39,6	Osmium . .	Os	191	189,6
. . . .	As	75,0	74,4	Palladium .	Pd	106,5	105,7
ım . .	Ba	137,4	136,4	Phosphor . .	P	31,0	30,77
lium .	Be	9,1	9,03	Platin . . .	Pt	194,8	193,3
. . . .	Pb	206,9	205,35	Praseodym .	Pr	140,5	139,4
. . . .	B	11	10,9	Quecksilber .	Hg	200,0	198,5
. . .	Br	80,0 (79,96)	79,36	Radium . .	Ra	225	223,3
ium .	Cd	112,4	111,6	Rhodium . .	Rh	103,0	102,2
m. . .	Cs	132,9	131,9	Rubidium .	Rb	85,5	84,8
ım . .	Ca	40,1	39,8	Ruthenium .	Ru	101,7	100,9
m. . .	Ce	140,3	139,2	Samarium .	Sa	150,3	149,1
. . .	Cl	35,5 (35,45)	35,18	Sauerstoff .	O	16,00	15,88
n . . .	Cr	52,1	51,7	Scandium .	Sc	44,1	43,8
. . .	Fe	55,9	55,5	Schwefel . .	S	32 (32,05)	31,83
m . .	Er	166	164,8	Selen . . .	Se	79,2	78,6
. . .	F	19	18,9	Silber . . .	Ag	108 (107,93)	107,12
inium	Gd	156	155	Silicium . .	Si	28,2	28,0
ım . .	Ga	70	69,5	Stickstoff .	N	14 (14,04)	13,93
anium	Ge	72,5	71,9	Strontium .	Sr	87,6	86,94
. . .	Au	197,2	195,7	Tantal . . .	Ta	183	181,6
m . .	He	4	4	Tellur . . .	Te	127,6	126,6
m . .	In	115	114,1	Terbium . .	Tb	160	158,8
m . .	Ir	193,0	191,5	Thallium . .	Tl	204,1	202,6
. . .	J	127 (126,97)	125,90	Thorium . .	Th	232,5	230,8
m . .	K	39,1 (39,15)	38,86	Thulium . .	Tu	171	169,7
t . . .	Co	59,0	58,56	Titan . . .	Ti	48,1	47,7
nstoff .	C	12,00	11,91	Uran . . .	U	238,5	236,7
on . .	Kr	81,8	81,2	Vanadin . .	V	51,2	50,8
r. . .	Cu	63,6	63,1	Wasserstoff .	H	1 (1,008)	1,00
ıan . .	La	138,9	137,9	Wismut . .	Bi	208,5	206,9
ım . .	Li	7 (7,03)	6,98	Wolfram . .	W	184,0	182,6
esium .	Mg	24,4 (24,36)	24,18	Xenon . . .	X	128	127
an . .	Mn	55,0	54,6	Ytterbium .	Yb	173,0	171,7
dän .	Mo	96,0	95,3	Yttrium . .	Y	89,0	88,3
um . .	Na	23 (23,05)	22,88	Zink	Zn	65,4	64,9
ym . .	Nd	143,6	142,5	Zinn	Sn	119,0	118,1
. . .	Ne	20	19,9	Zirkonium .	Zr	90,6	89,9

Vorstehende Tabelle enthält die Atomgewichte der Elemente, bezogen f O = 16 und auf H = 1. Bei den Berechnungen, welche sich in dem eziellen Teile dieses Buches finden, sind die auf O = 16 bezogenen Atomwichte zugrunde gelegt.

Wie S. 84 erörtert ist, repräsentieren die Symbole der einzelnen emente je ein Atom derselben, wogegen die Formeln zusammengesetzter

Stoffe je ein Molekül ausdrücken. Treten daher zusammengesetzte Stoffe in chemische Reaktion, und wird der dabei stattfindende Prozeß durch die chemische Zeichensprache veranschaulicht, so kann dies nur im molekularen Sinne stattfinden. Die betreffenden Formeln sind daher als Molekularformeln zu betrachten. Wirkt z. B. das Kochsalz auf das Silbernitrat in Lösung ein, so wird stets je ein Molekül des ersteren mit einem Molekül des letzteren zur Umsetzung gelangen, und hierdurch wieder je ein Molekül Chlorsilber und Natriumnitrat entstehen. Die nachstehende Gleichung ist somit eine molekulare:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumnitrat.}}{NaNO^3}$$

Treten mehrere Moleküle zusammengesetzter Stoffe in Reaktion, so drückt man dies dadurch aus, daß man die Zahl, welche die in Reaktion tretenden Moleküle angibt, vor die bezügliche Formel setzt, z. B.:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

d. h. 1 Mol. Eisenoxyd und 6 Mol. Chlorwasserstoff liefern 1 Mol. Eisenchlorid und 3 Mol. Wasser. Bezüglich der Kennzeichnung der in den Molekülen enthaltenen Atomanzahl vgl. S. 85.

Obige Gleichungen sind jedoch nur als Bruttogleichungen anzusehen, da dieselben die bei diesen Umsetzungen stattfindenden Ionisierungen (vgl. S. 70) nicht mit zum Ausdruck bringen. Obschon diese Gleichungen somit kein volles Bild von den betreffenden chemischen Vorgängen geben, sollen dieselben doch in dem speziellen Teile dieses Buches zur Anwendung kommen, da sie sich unter Berücksichtigung der häufig recht verwickelten Ionisierungserscheinungen für die hier in erster Linie in Betracht kommenden praktischen Bedürfnisse zu kompliziert gestalten würden. Die weitere Interpretation der durch diese Bruttogleichungen veranschaulichten Reaktionen im Sinne der Ionentheorie, unter deren Einfluß sich jetzt die gesamte moderne Chemie bewegt, dürfte jedoch nach den in dem allgemeinen Teile enthaltenen Darlegungen und den Erörterungen, welche sich an gegebenen Stellen des speziellen Teiles finden, keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen.

Auch bei der Bildung von chemischen Verbindungen aus Elementen, sowie bei Zerlegung zusammengesetzter Stoffe in einfache treten die Elemente stets in molekularen Mengen in Aktion. Wollen wir einen derartigen Vorgang daher ebenfalls in Gestalt einer Molekularformel veranschaulichen, so müssen wir hierbei auf die atomistische Struktur der Moleküle der Elemente Rücksicht nehmen, d. h. berücksichtigen, wieviel Atome innerhalb des betreffenden Elementmoleküls enthalten sind. Wollen wir z. B. den Vorgang der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff als Molekularformel ausdrücken, so haben wir uns zu vergegenwärtigen einerseits, daß 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Wasser liefern, andererseits aber auch, daß das Molekül des Wasserstoffs und Sauerstoffs je 2 At. enthält:

$$(HH) + (HH) + (OO) = 2(H^2O) \quad \text{oder} \quad 2(HH) + (OO) = 2(H^2O).$$

Der Vorgang bei der Bildung des Phosphorwasserstoffs aus 1 Mol. Phosphor und 6 Mol. Wasserstoff würde zu formulieren sein:

$$(PPPP) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) = 4(PH^3)$$

oder

$$(PPPP) + 6(HH) = 4(PH^3).$$

Da jedoch die Zahl der Elemente, deren Molekulargewicht und deren atomistische Struktur der Moleküle bekannt ist, verhältnismäßig gering ist, so hat sich für die chemischen Vorgänge zwischen einfachen Stoffen noch eine andere Schreibweise eingebürgert, welche nur die relativ kleinsten in chemische Aktion tretenden Gewichtsmengen derselben, die der Atome, berücksichtigt. Derartige Formeln werden zum Unterschiede von denen, welche das Molekül ins Auge fassen, als atomistische bezeichnet. Die Gleichungen, welche die Bildung des Wassers und des Phosphorwasserstoffs veranschaulichen, werden daher im atomistischen Sinne lauten:

$$2H + O = H^2O$$
$$3H + P = PH^3$$

oder in Worten: 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verbinden sich zu 1 Mol. Wasser, und 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff liefern 1 Mol. Phosphorwasserstoff.

In diesem Lehrbuche werden für die Elemente, ihre Verbindungen und Umsetzungen aus praktischen Gründen nur diese atomistischen Gleichungen benutzt werden, wogegen die Zeichensprache für zusammengesetzte Stoffe und ihre Zersetzungen, da erstere ja stets ein Molekül repräsentieren, eine molekulare sein wird, ohne jedoch, der Einfachheit wegen, dabei auf die Ionisierungsvorgänge Rücksicht zu nehmen.

Drücken die Formeln nur einfach die Zusammensetzung einer Verbindung aus, ohne daß sie auf die Gruppierung der Atome innerhalb der Moleküle derselben Rücksicht nehmen, so bezeichnet man dieselben als empirische. Sollen die Formeln dagegen auch gleichzeitig ein Bild geben von der Lagerung der Atome zueinander innerhalb der Moleküle der Verbindung, so werden dieselben Konstitutionsformeln oder Strukturformeln genannt. So drückt z. B. die empirische Formel der Phosphorsäure, H^3PO^4, nur aus, daß in dem Molekül derselben 3 At. Wasserstoff, 1 At. Phosphor und 4 At. Sauerstoff enthalten sind, wogegen die entsprechende Konstitutionsformel $O = P \begin{cases} O-H \\ O-H, \\ O-H \end{cases}$ in welcher die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen (s. S. 102) durch Striche angedeutet sind, gleichzeitig zeigt, daß die vier Sauerstoffatome direkt mit dem Phosphor verbunden sind, die Wasserstoffatome aber indirekt, d. h. durch Vermittelung von Sauerstoffatomen.

Soll aus den durch die Analyse ermittelten, in Gewichtsprozenten ausgedrückten Werten die Formel der analysierten Verbindung abgeleitet werden, so dividiert man die Prozentzahlen durch die betreffenden Atomgewichte und

vergleicht die so resultierenden Quotienten miteinander; hierdurch ergibt sich alsdann das Verhältnis, in welchem die verschiedenen Elemente oder die aus denselben gebildeten Atomgruppen in der fraglichen Verbindung zueinander stehen. Es seien z. B. bei der Analyse des Kaliumcarbonats gefunden:

	Prozente	Atomgew.	Quotient	Verhältniszahl
Kohlensäureanhydrid, CO^2 .	31,83	44	0,723	1
Kaliumoxyd, K^2O	68,17	94,2	0,723	1

Das Verhältnis zwischen K^2O und CO^2 ist also 1 : 1, mithin die einfachste Formel des Kaliumcarbonats K^2OCO^2 oder K^2CO^3.

Die Analyse des Quecksilberchlorids ergibt:

	Prozente	Atomgew.	Quotient	Verhältniszahl
Quecksilber, Hg	73,80	200	0,369	1
Chlor, Cl	17,20	35,5	0,738	2

Die einfachste Formel des Quecksilberchlorids ist somit $HgCl^2$. Ob jedoch jene Formeln die wirkliche Zusammensetzung eines Moleküls jener Verbindungen ausdrücken oder ob sie zu verdoppeln oder gar zu verdreifachen sind, darüber gibt die Analyse selbst direkt keinen Aufschluß. Hierzu ist es erforderlich, durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Dampfform — Dampfdichte — und Multiplikation desselben mit 2 oder mit 28,9, je nachdem dasselbe auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezogen ist (S. 90 und 95), das Molekulargewicht der Verbindung zu ermitteln und mit diesem dann dasjenige Molekulargewicht zu vergleichen, welches sich aus der durch die Analyse gefundenen Formel berechnet. Für das Kaliumcarbonat ist eine derartige Bestimmung wegen der Nichtflüchtigkeit desselben direkt unausführbar. Für Quecksilberchlorid dagegen ergibt sich das spezifische Gewicht des Dampfes als 135,5 (Wasserstoff = 1) oder 9,626 (Luft = 1), es beträgt das Molekulargewicht also

$$2 \times 135,5 = 271, \text{ oder}$$
$$28,9 \times 9,626 = 271.$$

Der Formel $HgCl^2$ entspricht aber ein Molekulargewicht von 271:

$$\begin{aligned} Hg &= 200 \\ Cl^2 &= \underline{\ \ 71} \\ & \ \ \ 271, \end{aligned}$$

die Formel $HgCl^2$ ist also der einfachste Ausdruck für das Molekül des Quecksilberchlorids.

Soll ein chemischer Prozeß durch eine Gleichung veranschaulicht werden, so schreibt man auf die eine Seite des Gleichheitszeichens die Formeln der in Reaktion versetzten Stoffe, auf die andere Seite desselben die Stoffe, welche erfahrungsgemäß hierdurch gebildet werden, und sucht alsdann die beiden Teile der Gleichung derartig in Einklang zu bringen, daß die Summe der Atome der Elemente vor dem Gleichheitszeichen gleich ist der Summe der Atome derselben Elemente hinter dem Gleichheitszeichen, z. B.:

MnO^2	+	$4HCl$	=	$MnCl^2$	+	$2Cl$	+	$2H^2O$
Mangansuperoxyd		Chlorwasserstoff		Manganchlorür		Chlor		Wasser

Mn	1 Atom	1 Atom
O	2 Atome	2 Atome
H	4 Atome	4 Atome
Cl	4 Atome	4 Atome.

Sollen die Gewichtsmengen ermittelt werden, welche bei einem chemischen Prozesse in Wechselwirkung treten, so sind für die Symbole die betreffenden Atomgewichte (s. S. 97) einzusetzen, z. B.:

$$\underbrace{\overset{\mathrm{Mn\quad O^2}}{55+2.16}}_{87} + \underbrace{\overset{\mathrm{4\,HCl}}{4(1+35,5)}}_{146} = \underbrace{\overset{\mathrm{Mn\quad Cl^2}}{55+2.35,5}}_{126} + \underbrace{\overset{\mathrm{2\,Cl}}{2.35,5}}_{71} + \underbrace{\overset{\mathrm{2\,H^2\quad O}}{2(2.1+16)}}_{36}$$

87 Gew.-Tle. MnO^2 erfordern somit 146 Gew.-Tle. HCl, um 126 Gew.-Tle. $MnCl^2$, 71 Gew.-Tle. Cl und 36 Gew.-Tle. H^2O zu liefern. Wollte man berechnen, wieviel Chlor eine bestimmte Menge Mangansuperoxyd (z. B. 100 g) liefert, oder wieviel Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoff zur Anwendung kommen muß, um eine bestimmte Menge Chlor (z. B. 100 g) zu liefern, so kann dies an der Hand obiger Gleichung und Werte leicht durch folgende Ansätze ermittelt werden:

$$\underset{87}{\mathrm{MnO^2}} : \underset{71}{\mathrm{2\,Cl}} = 100 : x; \qquad x = 81,61,$$

d. h. 100 g Mangansuperoxyd liefern 81,61 g Chlor.

$$\underset{71}{\mathrm{2\,Cl}} : \underset{87}{\mathrm{MnO^2}} = 100 : x; \qquad x = 122,53,$$

d. h. 122,53 g Mangansuperoxyd sind erforderlich, um 100 g Chlor zu bilden.

$$\underset{71}{\mathrm{2\,Cl}} : \underset{146}{\mathrm{4\,HCl}} = 100 : x; \qquad x = 205,63,$$

d. h. 205,63 g Chlorwasserstoff sind erforderlich, um 100 g Chlor zu bilden.

Wertigkeit der Elemente.

Bei der Betrachtung der Verbindungen, welche der Wasserstoff mit dem Chlor, dem Sauerstoff, dem Stickstoff und dem Kohlenstoff eingeht, muß es auffallen, wie verschiedene Anzahlen von Wasserstoffatomen die Atome dieser vier Elemente zu binden imstande sind. Während aus der Formel des Chlorwasserstoffs: HCl, hervorgeht, daß das Chloratom nur 1 At. Wasserstoff zu binden vermag, zeigen die Formeln des Wassers: H^2O, des Ammoniaks: NH^3, des Methans: CH^4, daß der Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff bezüglich 2, 3, 4 At. des Wasserstoffs fixieren kann. Eine solche Verschiedenheit in der Bindekraft der Atome tritt nicht nur bei diesen vier Elementen auf, sondern sie zeigt sich auch bei den übrigen einfachen Stoffen. Auch hier finden wir Elemente, welche je 1, 2, 3, 4 At. Wasserstoff oder 1, 2, 3, 4, ja 5 und 6 At. Chlor binden können. Die Atome der verschiedenen Elemente besitzen somit eine verschieden große Bindekraft bzw. Anziehungskraft zueinander.

Zur Erklärung dieses Verhaltens der Elemente nimmt man gewöhnlich an, daß die chemische Kraft der Elementatome, welche als Affinität zur Geltung kommt, vorzugsweise nur in gewissen Richtungen im Raume wirksam ist und sich daher die Wertigkeit bzw. der chemische Wert eines Atomes nach der Zahl dieser Richtungen bemißt. Die chemische Kraft des einwertigen Wasserstoffs würde hiernach nur nach einer, die des zweiwertigen Sauerstoffs nach zwei, die des dreiwertigen Stickstoffs nach drei und die des vierwertigen Kohlenstoffs nach vier Richtungen hin wirken. Bei der Vereinigung der Elemente zu chemischen Verbindungen würden dann die von denselben nach bestimmten Richtungen wirkenden Kräfte zum Ausgleich kommen, sich daher **gleichsam** gegenseitig sättigen.

Um die Größe dieser Bindekraft, welche die Atome der Elemente bei der Vereinigung mit anderen Elementatomen zeigen, zu bemessen, war es erforderlich, auch hier eine Einheit anzunehmen. Dazu eignet sich kein Element besser als der Wasserstoff, da dieser sich unter allen einfachen Stoffen durch die Einfachheit und Konstanz seiner Verbindungen auszeichnet. Die Zahl der Wasserstoffatome, welche das Atom eines Elementes bei der Bildung des Moleküls seiner Wasserstoffverbindung im Maximum zu binden imstande ist, bietet einen Maßstab für die Größe der Bindekraft oder, wie man sich auch ausdrückt, für die Wertigkeit, Atomigkeit, Sättigungskapazität, Affinivalenz, den chemischen Wert oder den Wertigkeitskoeffizienten dieses Elementes. Je nachdem somit ein Elementatom imstande ist, 1, 2, 3 oder 4 At. Wasserstoff zu einem Molekül einer Wasserstoffverbindung zu fixieren, bezeichnet man dasselbe als ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges. Auch pflegt man wohl diese verschiedene Bindekraft so auszudrücken, daß man sagt, ein Elementatom besitzt 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Affinitätseinheiten, wobei je als Maß für die Bestimmung des chemischen Wertes (Wertigkeit) der des Wasserstoffatoms = 1 dient.

Da, wo der Wasserstoff in Ermangelung von Verbindungen nicht als Maßstab dienen kann, hat man das dem Wasserstoff gleichwertige Chlor, welches mit allen Elementen Verbindungen eingeht, oder ein anderes seiner Wertigkeit nach genau bekanntes Element als Maßstab verwendet.

Während ein einwertiges Element naturgemäß nur ein Atom eines anderen einwertigen Grundstoffes bindet, kann ein zweiwertiges Element sowohl zwei einwertige als auch ein zweiwertiges Atom, ein dreiwertiges Element drei einwertige oder ein zweiwertiges und ein einwertiges oder schließlich auch ein anderes dreiwertiges Element fixieren. Bei vier-, fünf- und sechswertigen Elementen muß naturgemäß die Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung eine noch viel größere sein.

Um die Wertigkeit der Elementatome zu veranschaulichen, pflegt man die Valenz derselben entweder in römischen Ziffern oder in Vertikalstrichen gleichsam als Exponent über die chemischen Zeichen oder an die rechte Seite derselben zu schreiben:

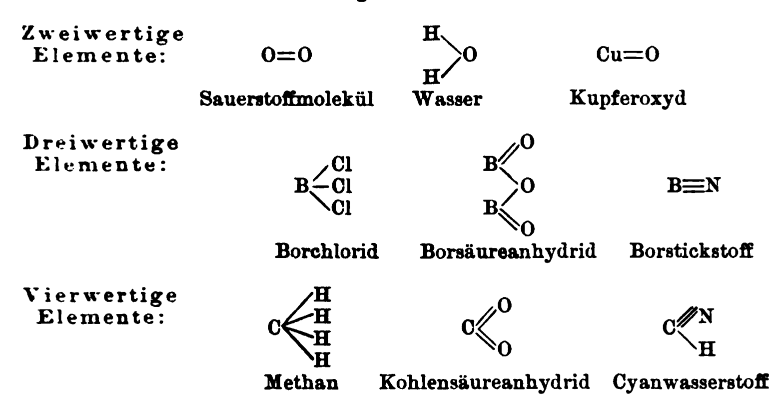
$$Cl^{I} \text{ oder } \overset{|}{Cl},\ O^{II} \text{ oder } \overset{||}{O},\ N^{III} \text{ oder } \overset{|||}{N},\ C^{IV} \text{ oder } \overset{||||}{C} \text{ usw.}$$

Bei Aufstellung von Strukturformeln drückt man die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen durch Bindestriche aus. Einige Beispiele mögen dies näher erläutern.

Einwertige Elemente:

H—H	Cl—Cl	Na—Na	Ag—Ag
Wasserstoffmolekül	Chlormolekül	Natriummolekül	Silbermolekül

H—Cl	Na—Cl	Ag—Cl
Chlorwasserstoff	Chlornatrium	Chlorsilber



Die Zahl der Verbindungen, welche die Elemente nach den Gesetzen der Wertigkeit durch gegenseitige Bindung oder Sättigung der Affinitätseinheiten eingehen können, wird noch beträchtlich vermehrt durch die Fähigkeit, welche die Atome mehrwertiger Elemente besitzen, sich bei Eingehung einer Verbindung dadurch ketten- oder reihenförmig aneinander zu lagern, daß sie einen Teil ihrer Affinitätseinheiten zu gegenseitiger Sättigung und Bindung verbrauchen und nur die dann noch übrig bleibenden Valenzen zur Sättigung von Atomen anderer Elemente verwenden.

$$HClO^3 = Cl—O—O—O—H,$$ Chlorsäure;

$SO^3 =$ O—S—O, \O/ — Schwefelsäureanhydrid

$Fe^2Cl^6 =$ Cl, Cl, Cl >Fe—Fe< Cl, Cl, Cl — Eisenchlorid

Die Erscheinung der Atomverkettung tritt namentlich bei den Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums in großem Umfange auf.

Das Studium der Wertigkeit oder der atombindenden Kraft der verschiedenen Elemente ist für die Interpretation der chemischen Verbindungen, sowohl in Hinsicht auf ihre Bildung aus den Elementen, wie auch auf ihre Umsetzungen, von außerordentlicher Wichtigkeit. Auch bei letzteren beobachtet man, daß die einzelnen Elemente entsprechend ihrer Wertigkeit in Reaktion treten und in den **Bruttogleichungen**, durch welche man diese Vorgänge gewöhnlich noch ausdrückt, sich dementsprechend ersetzen oder vertreten, so daß also ein einwertiges Elementatom immer nur durch ein anderes einwertiges ersetzt wird. daß dagegen die mehrwertigen, wie bereits durch einige der vorstehenden Beispiele angedeutet ist, mehrere ein-, zwei- oder mehrwertige Elemente, je nach ihrer Affinitätsgröße, vertreten können.

a) $\overset{I}{Ag}NO^3 + \overset{I}{Na}Cl = \overset{I}{Ag}Cl + \overset{I}{Na}NO^3$
Silbernitrat, Chlornatrium, Chlorsilber, Natriumnitrat

b) $\overset{I}{H^2}\overset{II}{O} + 2\overset{I}{Cl} = 2\overset{I}{H}\overset{I}{Cl} + \overset{II}{O}$
Wasser, Chlor, Chlorwasserstoff, Sauerstoff

c)	$\overset{II}{Zn}$	+	$\overset{I}{H}{}^2SO^4$	=	$\overset{II}{Zn}SO^4$	+	$\overset{I}{H}{}^2$
	Zink		Schwefelsäure		Zinksulfat		Wasserstoff
d)	$2\,\overset{III}{B}\overset{I}{Cl}{}^3$	+	$3\,\overset{I}{H}{}^2\overset{II}{O}$	=	$\overset{III}{B}{}^2\overset{II}{O}{}^3$	+	$6\,\overset{I}{H}\overset{I}{Cl}$
	Borchlorid		Wasser		Borsäureanhydr.		Chlorwasserst.
e)	$2\,\overset{III}{B}\overset{III}{N}$	+	$3\,\overset{I}{H}{}^2\overset{II}{O}$	=	$\overset{III}{B}{}^2\overset{II}{O}{}^3$	+	$2\,\overset{III}{N}\overset{I}{H}{}^3$
	Borstickstoff		Wasser		Borsäureanhydrid		Ammoniak

In der Bruttogleichung a) wird ein Atom des einwertigen Natriums: $\overset{I}{Na}$, durch ein Atom des einwertigen Silbers: $\overset{I}{Ag}$, in der Gleichung b) ein Atom des zweiwertigen Sauerstoffs: $\overset{II}{O}$, durch zwei Atome des einwertigen Chlors: $\overset{I}{Cl}$, vertreten. In der Gleichung c) vertritt ein Atom des zweiwertigen Zinks: $\overset{II}{Zn}$, zwei Atome des einwertigen Wasserstoffs: $\overset{I}{H}$; in Gleichung d) ersetzen drei Atome des zweiwertigen Sauerstoffs: $\overset{II}{O}$, sechs Atome des einwertigen Chlors: $\overset{I}{Cl}$, in Gleichung e) drei Atome des zweiwertigen Sauerstoffs: $\overset{II}{O}$, zwei Atome des dreiwertigen Stickstoffs: $\overset{III}{N}$.

Bei obigen Vorgängen handelt es sich jedoch, wie S. 70 dargelegt wurde, nicht um einen direkten Austausch der verschiedenen Elemente, sondern um eine Wechselwirkung ihrer Ionen. Die Valenz der Ionen muß daher in direkter Beziehung stehen zu der der Elemente selbst, d. h. die Ionen müssen so viel elektrische Ladung tragen, als ihrer Wertigkeit entspricht (s. S. 42). Ionen, welche mit der gleichen Elektrizitätsmenge geladen sind, wie das Wasserstoffion, bezeichnet man als einwertige (in obigen Beispielen Ag, Na, Cl, NO^3), Ionen, welche mit der doppelten Menge Elektrizität geladen sind, als das Wasserstoffion, als zweiwertige (in obigen Beispielen Zn, SO^4, O) usw.

Berücksichtigt man bei diesem Austausche der Elementatome bzw. bei den Reaktionen ihrer Ionen auch die relativen Gewichtsmengen, welche hierbei zur Wirkung kommen, so gelangt man zu Zahlen, welche wir früher als die Äquivalent- oder Ersatzgewichte kennen gelernt haben, da letztere ja nur unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ausdrücken, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elementatome sich miteinander verbinden oder sich bei Umsetzungen vertreten. Diese Äquivalentgewichte, welche gegenwärtig nur noch ein historisches Interesse haben, müssen somit in naher Beziehung einesteils zu der Wertigkeit der Atome, andererseits aber auch zu deren relativen Gewichten, den Atomgewichten, stehen.

Bei dem Chlor ist das Äquivalentgewicht gleich dem Atomgewicht, bei dem Sauerstoff gleich der Hälfte, bei dem Stickstoff gleich dem Drittel und bei dem Kohlenstoff gleich dem Viertel des Atomgewichts:

$$Cl\cdot\frac{35}{1},\quad O\cdot\frac{16}{2},\quad N\cdot\frac{14}{3},\quad C\cdot\frac{12}{4}.$$

Die Zahlen 1, 2, 3, 4, welche in diesen Quotienten als Nenner figurieren, sind die Wertigkeitskoeffizienten der betreffenden Elemente. Wir gelangen also zu dem Äquivalentgewicht eines Elementes, wenn wir dessen Atomgewicht durch den Wertigkeitskoeffizienten desselben dividieren. Obschon es so den Anschein hat, als wären die Äquivalentgewichte durch das erwähnte Verhältnis zu dem Atomgewicht als Zahlenwerte genau

präzisiert, so ist dies doch nicht bei allen Elementen der Fall, da der Wertigkeitskoeffizient einzelner Elemente unter verschiedenen Verhältnissen anscheinend ein verschiedener, also ein schwankender ist.

Die Frage, ob die Wertigkeit oder die atombindende Kraft der Elemente an sich überhaupt eine konstante und unveränderliche, oder ob sie, durch äußere Umstände beeinflußt, eine wechselnde ist, ist nicht mit Sicherheit entschieden. Immerhin lehrt jedoch die Erfahrung, daß die auf Wasserstoff bezogene Wertigkeit stets eine konstante ist, während die auf Chlor oder Sauerstoff bezogene sich als eine schwankende erweist, so daß z. B. Stickstoff, Phosphor, Antimon usw. als drei- und fünfwertig erscheinen.

Bemißt man die Wertigkeit eines Elementes nur nach der größten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes, die es überhaupt zu binden vermag, so muß diese Maximalvalenz, wie jede andere Fundamentaleigenschaft der Atome, für jedes Elementatom eine konstante sein. Bei der Vereinigung mit den Atomen anderer Elemente erreichen jedoch die Elementatome häufig diese Maximalvalenz nicht, so daß das Sättigungsvermögen derselben, ihre Substitutionswertigkeit oder ihre Substitutionsvalenz, eine geringere und bisweilen zugleich wechselnde ist. Die in einer Verbindung erreichte Substitutionswertigkeit (Substitutionswert) eines Elementes hängt nicht nur von der Maximalvalenz desselben ab, sondern wird auch in hohem Maße durch äußere Umstände beeinflußt, wie durch die chemische Natur des in Verbindung tretenden Elementes und vor allem durch die elektrochemischen Beziehungen, welche zwischen den zu verbindenden Elementen obwalten. Auch der Umstand, daß sich die Atome nicht in einem Zustande der Ruhe, sondern dem einer um gewisse Gleichgewichtslagen schwingenden Bewegung befinden, muß einen Einfluß auf die Größe der Substitutionsvalenz, unbeschadet der Konstanz der Maximalvalenz, ausüben.

Die Maximalvalenz der Elemente ist meist nicht bekannt; in praxi handelt es sich bei der Bemessung der Wertigkeit daher gewöhnlich nur um die Substitutionswerte.

Obschon man früher die Äquivalentzahlen auch auf die Einheit des Wasserstoffs bezog, so ließ man doch die wesentliche Bedingung unberücksichtigt, daß diese Einheit, dieses eine Atom oder dieser eine Gewichtsteil Wasserstoff gleichzeitig eine Affinitätseinheit repräsentiert, daß also die demselben gleichwertige, äquivalente Menge eines anderen Elements ebenfalls eine Affinitätseinheit ausdrücken muß. So bezeichnete man ehemals das Äquivalentgewicht des Stickstoffs als 14, da derselbe in dieser Menge bei den Verbindungen und Umsetzungen stets auftritt, man ließ aber außer acht, daß nicht jene 14 Gew.-Tle. Stickstoff, die ja drei Affinitätseinheiten repräsentieren, mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff, der nur eine repräsentiert, gleichwertig sein können, sondern daß, wie ja deutlich aus der Formel des Ammoniaks: NH^3, hervorgeht, nur der dritte Teil von 14, also 4,66 Gew.-Tle. Stickstoff, wirklich 1 Gew.-Tl. Wasserstoff äquivalent sind.

Verbindungen, in welchen, unter Berücksichtigung der Maximalwertigkeit des betreffenden Elementes, eine Anzahl der vorhandenen

Affinitätseinheiten nicht befriedigt sind, bezeichnet man als **ungesättigte**, im Gegensatz zu den **gesättigten**, in welchen sich sämtliche atombindenden Kräfte ausgeglichen haben, also alle Affinitätseinheiten befriedigt sind. In dem Kohlensäureanhydrid: CO_2, sind die vier Affinitätseinheiten des vierwertigen Kohlenstoffs durch die vier Affinitätseinheiten zweier zweiwertigen Sauerstoffatome gesättigt, während in dem Kohlenoxyd: CO, nur zwei Affinitätseinheiten durch 1 At. Sauerstoff gebunden, die übrigen beiden dagegen unbefriedigt sind. Das Kohlensäureanhydrid ist daher als eine gesättigte Verbindung, das Kohlenoxyd, wenn man den Kohlenstoff nicht als ein vier- und zweiwertiges, bzw. den Sauerstoff als ein zwei- und vierwertiges Element ansehen will, als eine ungesättigte zu betrachten:



Kohlensäureanhydrid Kohlenoxyd.

Ähnlich wie bei dem Kohlenoxyd: CO, liegen die Verhältnisse bei dem Stickoxyd: NO, einer Verbindung, in welcher von den drei Valenzen des Stickstoffs nur zwei durch Sauerstoff gesättigt sind: —N=O.

Wird den gesättigten Wasserstoff- oder Chlorverbindungen 1 At. Wasserstoff oder Chlor entzogen, so erweisen sich die hierdurch entstehenden **ungesättigten Reste als im freien Zustande nicht existenzfähig**, sondern sie vereinigen sich, ähnlich wie die Elemente, miteinander zu gesättigten Molekülen, z. B. —OH zu HO—OH, $—NH^2$ zu $H^2N—NH^2$, Hg—Cl zu ClHg—HgCl.

Auch die Moleküle von Verbindungen, deren Affinitätseinheiten vollständig gesättigt sind, können sich noch miteinander zu sogenannten **Molekularverbindungen** vereinigen. Als die Ursache dieser Vereinigung ist die Anziehung zu bezeichnen, welche die zu Molekülen vereinigten Atome noch über die Grenze dieser Moleküle hinaus auszuüben imstande sind. Zu diesen Molekularverbindungen zählen die sogenannten Doppelsalze, z. B. $2KCl + PtCl^4$: Kaliumplatinchlorid, $2HF + SiF^4$: Kieselfluorwasserstoff usw., sowie ferner die Verbindungen mit Kristallwasser.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die Elemente nach der Wertigkeit, in der dieselben zumeist auftreten, geordnet:

Einwertige Elemente.		Lithium	Li	Tellur	Te[1])
		Cäsium	Cs	Calcium	Ca
Wasserstoff	H	Rubidium	Rb	Baryum	Ba
Chlor	Cl	Silber	Ag	Strontium	Sr
Brom	Br	Zweiwertige Elemente.		Blei	Pb
Jod	J			Magnesium	Mg
Fluor	F	Sauerstoff	O	Zink	Zn
Kalium	K	Schwefel	S[1])	Cadmium	Cd
Natrium	Na	Selen	Se[1])	Beryllium	Be

[1]) Zwei- und vierwertig.

Kobalt . . . . . Co[1])
Nickel . . . . . . Ni[1])
Kupfer . . . . . Cu
Quecksilber . . . Hg

Dreiwertige Elemente.

Bor . . . . B
Wismut . . . . . Bi
Gold . . . . . . Au
Thallium[2]) . . . Tl
Indium . . . . . In
Cer . . . . Ce
Lanthan . . . . . La
Didym[3]) . . . . . Di
Yttrium . . . . . Y
Erbium . . . . . Er
Gallium . . . . . Ga

Drei- und fünfwertige Elemente.

Stickstoff . . . . N
Phosphor . . . . P
Arsen . . . . . . As
Antimon . . . . . Sb
Tantal . . . . . Ta
Niob . . . . . . Nb
Vanadin V

Vierwertige Elemente.

Kohlenstoff . . . C
Silicium . . . . . Si
Zinn . . . . . . Sn[1])
Titan . . . . . . Ti
Zirkonium . . . . Zr
Thorium . . . . Th
Germanium . . . Ge[1])
Aluminium . . . Al[4])
Eisen . . . . . . Fe[4])
Chrom . . . . . Cr[4])
Mangan . . . . . Mn[4])
Platin . . . . . . Pt
Palladium . . . . Pd
Iridium . . . . . Ir
Osmium . . . . . Os
Rhodium . . . . Rh
Ruthenium . . . Ru

Sechswertige Elemente.

Wolfram . . . . W
Molybdän . . . . Mo
Uran . . . . . . U

Einteilung und Nomenklatur der Elemente und der chemischen Verbindungen.

Die Einteilung und Gruppierung der verschiedenen Elemente hat im Laufe der Zeit eine mehrfache Änderung erfahren, je nachdem die Gesichtspunkte und die Merkmale, von denen man hierbei ausging, wechselten. Alle diese Systeme leiden jedoch an dem gemeinsamen Fehler, daß sie der streng wissenschaftlichen, durch scharf markierte Kennzeichen charakterisierten Einteilung entbehren. Die mannigfachen Übergänge und Anknüpfungspunkte, welche zwischen den zu anscheinend verschiedenen Elementgruppen gehörigen Stoffen vorhanden sind, haben vorläufig eine derartige scharfe Trennung unmöglich gemacht. Die naheliegendste und einfachste Einteilung der Elemente würde sich unter Zugrundelegung der Wertigkeit derselben ergeben, jedoch stellt sich in den dabei hervortretenden, im vorstehenden bereits angedeuteten Schwankungen ein bedeutendes Hindernis entgegen.

Die wissenschaftlichste Einteilung der Elemente ist die, welche sich auf der Basis des von Lothar Meyer (1871) und von D. Mendelejeff (1872) ausgebildeten periodischen Systemes aufbaut. Die Grundlage dieses bereits von Newlands (1864) und anderen[5]) angebahnten Systemes bildet

[1]) Zwei- und vierwertig.

[2]) Thallium ist ein- und dreiwertig.

[3]) Neodym, Praseodym.

[4]) Al wird auch als dreiwertig, Fe, Cr und Mn werden als zwei- und dreiwertig betrachtet (s. dort).

[5]) Schon Doebereiner (1829) machte darauf aufmerksam, daß es Gruppen von je drei Elementen gibt (Triaden), die bei konstanter Differenz im Atomgewicht chemisch ähnliche Eigenschaften besitzen.

		Differenz			Differenz
Chlor	35,5	44,5	Calcium	40,1	47,6
Brom	80	47	Strontium . . .	87,6	49 8
Jod	127	—	Baryum	137,4	—

0.	I. 1 wert.	II. 2 wert.	III. 3 wert.	IV. 4 wert.	V. 3 wert. (und 5 wert.)	VI. 2 wert. (und 6 wert.)	VII. 1 wert. (und 7 wert.)	VIII.	IX.	X.
H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1										
He	Li	Be	B	C	N	O	F	—	—	—
4	7,03	9,1	11,0	12,0	14,04	16,0	19,0	—	—	—
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—	—	—
20,0	23,05	24,36	27,1	28,2	31,0	32,05	35,45	—	—	—
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
39,9	39,15	40,1	44,1	48,1	51,2	52,1	55,0	55,9	58,7	59,0
—	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	—	—	—
—	63,6	65,4	70,0	72,5	75,0	79,2	79,96	—	—	—
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
81,8	85,5	87,6	89,0	90,6	94,0	96,0	—	101,7	103,0	106,5
—	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	—	—	—
—	107,9	112,4	115,0	119,0	120,2	127,6	126,9	—	—	—
X	Cs	Ba	La	Ce Di[1])	—	—	—	—	—	—
128,0	132,9	137,4	138,9	140,3	—	—	—	—	—	—
—	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
—	—	—	166,0	—	183,0	184,0	—	191,0	193,0	194,8
—	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—	—
—	197,2	200,0	204,1	206,9	208,5	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Th	—	U	—	—	—	—
—	—	—	—	232,5	—	238,5	—	—	—	—
	M^2O	MO	M^2O^3	MO^2	M^2O^5	MO^3	M^2O^7	MO^4	MO^2	MO
	M^4H^2	M^4H^4	M^2H^6	MH^4	MH^3	MH^2	MH	—	—	—

die Beobachtung, daß fast alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente in einer direkten Abhängigkeit zu der Größe ihrer Atomgewichte stehen, oder, um es mathematisch auszudrücken, daß diese Eigenschaften Funktionen, und zwar periodische Funktionen der Atomgewichte sind. Ordnet man die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte zu einer Reihe, so findet man, daß nach gewissen Intervallen und bei gewissen Differenzen im Werte der Atomgewichte chemisch ähnliche Elemente wiederkehren. Für das erste Glied der Reihe, den Wasserstoff, ist kein Analogon bekannt. Dagegen finden sich die wesentlichsten Eigenschaften des zweiten Gliedes, des Lithiums (Li = 7), nach einem Zuwachse des Atomgewichtes von etwa 16 Einheiten im neunten Gliede, dem Natrium (Na = 23), und nach einem abermaligen Zuwachse von 16 Einheiten im sechszehnten Gliede, dem Kalium (K = 39,1), wieder. Von letzterem weicht das vierte Element der Gruppe der Alkalimetalle, das Rubidium (Rb = 85,5), im Atomgewichte um 46,4 (fast 3 × 16), und von diesem das Cäsium (Cs = 132,9) um 47 (fast 3 × 16) Einheiten ab. An jedes dieser fünf Alkalimetalle

[1]) Vgl. S. 107, Pr 140,5, Nd 143,6.

schließt sich alsdann in der Reihe der Atomgewichte ein Element aus der Gruppe der alkalischen Erdmetalle, deren Atomgewichte nahezu dieselben Differenzen zeigen wie die der Alkalimetalle. Ähnliches gilt von den Elementen, welche auf die alkalischen Erdmetalle folgen. Bricht man diese Reihe bei chemisch ähnlichen Elementen ab, so erhält man leicht eine Anzahl von Perioden, in deren Horizontalreihen die Elemente nach dem Atomgewichte geordnet sind, während die Vertikalreihen von chemisch ähnlichen, zu natürlichen Gruppen zusammengehörenden Elementen gebildet werden. Zur Erzielung dieser regelmäßigen Anordnung war es jedoch erforderlich, in den Reihen noch einige Lücken zu lassen, Lücken, welche in späterer Zeit vielleicht durch noch zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden, ja zum Teil bereits in der Neuzeit ausgefüllt worden sind (Gallium, Germanium, Scandium).

Die Mehrzahl der durch obige Anordnung gebildeten Gruppen zerfällt nach der größeren oder geringeren Ähnlichkeit ihrer Einzelglieder in eine größere Haupt- und in eine kleinere Nebengruppe:

0.	Hauptgruppe	H									
	Nebengruppe	He	Ne		A		Kr		X		
I.	Hauptgruppe	Li		Na		K		Rb		Cs	
	Nebengruppe						Cu		Ag		Au
II.	Hauptgruppe	Be		Mg		Ca		Sr		Ba	
	Nebengruppe						Zn		Cd		Hg
III.	Hauptgruppe	B		Sc		—		Y		La	
	Nebengruppe				Al		Ga		In		Tl
IV.	Hauptgruppe	C		Si		Ti		Zr		Th	
	Nebengruppe						Ge		Sn		Pb
V.	Hauptgruppe	N		P		As		Sb		Bi	
	Nebengruppe				V		Nb		Ta		
VI.	Hauptgruppe	O		S		Se		Te			
	Nebengruppe				Cr		Mo		W		U
VII.	Hauptgruppe	F		Cl		Br		J			
	Nebengruppe				Mn						

Wie bereits oben erwähnt, sind fast alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Größe des Atomgewichts. Bei den physikalischen Eigenschaften tritt dies besonders hervor bei dem **Atomvolum** (Quotienten aus Atomgewicht und spezifischem Gewicht), der Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, dem spezifischen Brechungsvermögen, der spezifischen Wärme, sowie der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Bezüglich des chemischen Verhaltens zeigt sich eine Regelmäßigkeit in dem Wechsel zwischen elektropositiven und elektronegativen Elementen mit Zunahme des Atomgewichts. Sieht man ab von der mit 0 bezeichneten Reihe, welche die durch ihre Unfähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, ausgezeichneten Edelgase enthält, so bestehen die ersten Glieder aller Perioden aus elektropositiven Elementen (Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba); in den darauf folgenden Reihen schwächt sich der basische Charakter mehr und mehr ab und geht allmählich in den elektronegativen, säurebildenden der Halogene (F, Cl, Br, J) über. Auch die chemische Valenz der Elemente zeigt bei vorstehender Anordnung eine gewisse Regelmäßigkeit: die Gruppe I der Tabelle umfaßt besonders die einwertigen Metalle, die Gruppe II die zweiwertigen, die Gruppe III die dreiwertigen, die Gruppe IV die vierwertigen Elemente; von

Gruppe V an sinkt die Wertigkeit wieder, indem diese nur dreiwertige Elemente, die VI. Gruppe besonders zweiwertige und die VII. Gruppe einwertige Elemente enthält. Eine noch größere Regelmäßigkeit waltet in der Zusammensetzung der Oxyde ob: die Quantität Sauerstoff, welche von einem Atom der verschiedenen Elemente gebunden wird, wächst von Gruppe zu Gruppe um ein halbes Atom, um bei Gruppe VIII dann wieder zu sinken. Ähnliches gilt von den Wasserstoffverbindungen (siehe Tabelle; M = Metall).

Der Umstand, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind, scheint darauf hinzuweisen, daß die Atome der verschiedenen Elemente nur als Aggregate oder Kondensationen ein und derselben Ursubstanz, einer Einheit des Stoffes, die sich der Einheit aller Kräfte zur Seite stellt, anzusehen sind. Welcher Art diese Ursubstanz ist, läßt sich nicht angeben, jedenfalls ist sie nicht, entsprechend der Hypothese von Prout (1815), mit dem Wasserstoff zu identifizieren, da die Atomgewichte nicht einfache Multipla desjenigen des Wasserstoffs sind.

Es darf jedoch bei der Beurteilung der Eigenschaften eines Elementes nicht außer acht gelassen werden, daß dieselben durch das Atomgewicht allein nicht bedingt werden, sondern daß auch das Molekulargewicht und die in den Molekülen der Elemente obwaltenden Energieverhältnisse hierauf einen großen Einfluß ausüben. Daß dies in der Tat der Fall ist, lehren die allotropen Modifikationen, in denen einzelne Elemente aufzutreten vermögen, Modifikationen, die sich in ihren Eigenschaften häufig mehr voneinander unterscheiden als wirklich verschiedene, jedoch miteinander verwandte Elemente. Es sei nur an den gelben und roten Phosphor, den Diamant, Graphit und den amorphen Kohlenstoff erinnert, allotrope Modifikationen je eines und desselben Elementes, die infolgedessen, unbeschadet der großen Differenzen in den allgemeinen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften, doch qualitativ und quantitativ dieselben Zersetzungsprodukte liefern. Diese allotropen Modifikationen können nur durch verschiedenartige Anordnung gleichartiger Atome, unter verschiedenen Energieverhältnissen, zu einem Molekül entstanden sein. Erwägt man die großen Unterschiede, welche hierdurch in den allgemeinen Eigenschaften eines und desselben Elementes bedingt werden, so ist es wohl denkbar, daß die als Elemente jetzt schlechtweg bezeichneten Stoffe in ähnlicher Weise aus einem gemeinsamen Urstoff entstanden sein können und somit nur verschiedene Modifikationen oder Verdichtungszustände dieses an sich unbekannten Urstoffes darstellen[1]).

Eine früher häufig zugrunde gelegte Einteilung der Elemente ist die in Metalle und Metalloide. Erstere charakterisieren sich durch ihren Aggregatzustand, ihr hohes spezifisches Gewicht, ihren eigentümlichen Glanz (Metallglanz), sowie durch gute Leitung der Wärme und Elektrizität, wogegen den Metalloiden diese Eigenschaften mehr oder

---

[1]) Die Umwandlung des als Element betrachteten Radiums in Helium scheint 1903 von Ramsay bewirkt zu sein, wenigstens konnte derselbe Helium aus Radiumsalzen gewinnen.

minder abgehen. Die Metalle liefern elektropositive Ionen: Kationen, die Metalloide elektronegative Ionen: Anionen. Auch sind wohl die Metalle als Basen bildende, die Metalloide als Säuren bildende Elemente bezeichnet worden, da die Verbindungen derselben mit Sauerstoff und Wasserstoff bei ersteren elektropositive: basische —, bei letzteren elektronegative: saure Eigenschaften besitzen. Die Grenze zwischen Metallen und Metalloiden ist jedoch keine scharfe, da einzelne Elemente, z. B. Antimon, Wismut, Zinn, nach obigen Merkmalen bald zu der einen, bald zu der anderen Gruppe gezählt werden können. In diesem Lehrbuche soll daher die alte Einteilung in Metalle und Metalloide ihrer Mängel und Unvollkommenheiten wegen vernachlässigt und sollen zur Gruppierung der Elemente, unter Anlehnung an das periodische Gesetz, deren übereinstimmende chemische Charaktere zugrunde gelegt werden. Es mögen jedoch diejenigen Elemente hier Erwähnung finden, welche man gewöhnlich als Metalloide zu bezeichnen pflegt:

Wasserstoff	Sauerstoff	Helium	Stickstoff	Bor
Chlor	Schwefel	Argon	Phosphor	Kohlenstoff
Brom	Selen	Neon	Arsen	Silicium
Jod	Tellur	Krypton	Antimon	Zinn.
Fluor		Xenon	Wismut	

Die Nomenklatur der zusammengesetzten Stoffe hat ebenfalls im Laufe der Zeit mannigfache Änderungen erfahren, so daß sich für jede der einzelnen Verbindungen, je nach den besonderen Ansichten der verschiedenen Forscher, auch verschiedene, zum Teil recht willkürliche Bezeichnungen eingelebt haben. Diese früher und teilweise auch noch jetzt gebräuchlichen Namen, besonders die in pharmazeutischer Beziehung wichtigen Synonyma, sind in dem speziellen Teile dieses Lehrbuches ebenfalls berücksichtigt; als hauptsächliche Nomenklatur ist jedoch eine solche akzeptiert worden, welche bei möglichster Einfachheit etwaige Irrtümer und Verwechselungen ausschließt. Auf die Prinzipien derselben wird später, soweit es erforderlich erscheint, spezieller eingegangen werden.

Eine weitere Einteilung der zusammengesetzten Stoffe hat man nach ihrer chemischen Natur insofern eintreten lassen, als man dieselben in Säuren, Basen und Salze differenziert.

Säuren.

Die Säuren sind nach der bis vor wenigen Jahren allgemein geltenden Anschauungsweise wasserstoffhaltige Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, ihren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metall zu ersetzen, wenn sie unter geeigneten Umständen mit Metallen, Metalloxyden (deren Sauerstoffverbindungen) oder Metallhydroxyden (deren Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen) in Berührung gebracht werden, z. B.:

$$\underset{H^2SO^4}{\text{Schwefelsäure}} + \underset{Fe}{\text{Eisen}} = \underset{FeSO^4}{\text{Ferrosulfat}} + \underset{H^2}{\text{Wasserstoff}}$$

Schwefelsäure + Kupferoxyd = Kupfersulfat + Wasser
H^2SO^4 CuO $CuSO^4$ H^2O

Salpetersäure + Kaliumhydroxyd = Kaliumnitrat + Wasser
HNO^3 KOH KNO^3 H^2O.

Sind die Säuren in Wasser löslich, so zeichnen sie sich durch sauren Geschmack und durch saure Reaktion, d. h. durch charakteristische Veränderung von Pflanzenfarben aus. Der blaue Lackmusfarbstoff, sowie der blaue Farbstoff des Veilchens wird in Rot verwandelt.

Nach der Anzahl der in den Säuren vorhandenen, durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome, der sogenannten typischen Wasserstoffatome[1]), bezeichnet man erstere als ein-, zwei-, drei- oder mehrbasische. Eine einbasische Säure wird daher nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom, eine zweibasische zwei, eine n-basische n solcher vertretbarer Wasserstoffatome im Molekül enthalten, z. B.:

HNO^3	H^2SO^4	H^3PO^4	H^4SiO^4
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kieselsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch	vierbasisch.

Nach der Art ihrer Zusammensetzung hat man auch die Säuren eingeteilt in Haloidsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren.

Die Haloidsäuren, die einfachste Art der Säuren, sind einfache Wasserstoffverbindungen einzelner Elemente, welche den Charakter einer Säure tragen. Als solche bezeichnet man hauptsächlich die Verbindungen der Halogene (Salzbildner), des Chlors, Broms, Jods und Fluors, jedoch sind auch hierzu die Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs zu zählen:

ClH	BrH	JH
Chlorwasserstoffsäure	Bromwasserstoffsäure	Jodwasserstoffsäure

FH	SH^2	SeH^2	TeH^2
Fluorwasserstoffsäure	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff.

Oxysäuren oder Sauerstoffsäuren, ihrer Zahl nach die größte der Säuregruppen, sind Säuren, die neben dem Element, von dem sich dieselben ableiten, noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw. sind daher als Oxysäuren zu bezeichnen. Da in diesen Säuren die durch Metall vertretbaren (als $H^{\cdot}$-Ionen abspaltbaren) Wasserstoffatome stets an ein Sauerstoffatom und dieses erst wieder durch seine zweite Affinitätseinheit an das betreffende elektronegative Element oder einen sauerstoffhaltigen, elektronegativen Atomkomplex (Säureradikal)[2]) gebunden

[1]) Diese Wasserstoffatome gelangen bei der in wässeriger Lösung eintretenden Ionisierung als $H^{\cdot}$-Ionen zur Abspaltung (s. unten).

[2]) Als Radikale bezeichnet man Reste von chemischen Verbindungen, die bei den Umsetzungen sich insofern wie Elemente verhalten, als sie sich scheinbar wie

ist, mithin in denselben ein oder mehrere Wasserreste OH (Hydroxyle) vorhanden sind, so bemißt sich in den Oxysäuren die Basizität nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen: OH[1]):

Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure
$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} > N—O—H$	$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} > S < \begin{matrix} O—H \\ O—H \end{matrix}$	$O{=}P \begin{matrix} —O—H \\ —O—H \\ —O—H \end{matrix}$
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch

Die **Sulfosäuren** enthalten außer dem betreffenden elektronegativen Elemente noch Wasserstoff und Schwefel, welcher hier die Stelle des Sauerstoffs vertritt. Man kann daher diese Gruppe von Säuren auch als Sauerstoffsäuren betrachten, deren Sauerstoffatome durch eine entsprechende Anzahl von Schwefelatomen ersetzt sind, z. B.:

H^2CO^3	H^2CS^3
Hypothetische Kohlensäure	Sulfocarbonsäure.

Diesen Sulfosäuren entsprechen die **Seleno-** und **Tellurosäuren**, Säuren, in welchen das Selen und Tellur dieselbe Rolle spielt, wie in den Sulfosäuren der Schwefel.

Nach der **Ionentheorie** sind Säuren als Wasserstoffverbindungen zu definieren, welche bei dem Auflösen in Wasser ganz oder teilweise zu elektropositiven Wasserstoffionen und elektronegativen Ionen von Elementen oder Atomgruppen dissoziiert werden:

$H^{\cdot}\,.\,Cl'$	$H^{\cdot}\,.\,NO^{3\prime}$	$H^{\cdot}.\,H^{\cdot}.\,SO^{4\prime\prime}$
Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure	Schwefelsäure

Bei den mehrbasischen Säuren erfolgt die elektrolytische Dissoziation stufenweise, z. B. Schwefelsäure zunächst in $H^{\cdot}.HSO^{4\prime}$ und das einwertige Anion $HSO^{4\prime}$, dann in $H^{\cdot}$ und das zweiwertige Anion $SO^{4\prime\prime}$. Die hierbei gebildeten Wasserstoffionen bedingen den sauren Geschmack und die saure Reaktion der Säuren.

Die „**Stärke**" der Säuren hängt von dem Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit ab. Im **vollkommen** wasserfreien Zustande zeigen die Säuren weder saure Reaktion, noch können sie Salze bilden. Als **starke Säuren** fungieren Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Eine **mäßig starke**, kaum zu 10 Proz. dissoziierbare Säure ist die Phosphorsäure und die schweflige Säure. Als **schwache Säuren** wirken der Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure, die Borsäure.

---

diese in die verschiedensten Verbindungen übertragen lassen (siehe zweiten organ. Teil). Z. B.: NO^2 Nitroxyl, UrO^2 Uranyl usw.

$$(UrO^2)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2NO^2{—}OH = (UrO^2)\begin{cases}O{—}NO^2\\O{—}NO^2\end{cases} + 2H^2O$$

Uranhydroxyd Salpetersäure Uraninitrat Wasser.

[1]) Eine Ausnahme macht hiervon die zweibasische schweflige Säure (siehe dort).

Basen.

Als Basen werden gewöhnlich wasserstoffhaltige Verbindungen bezeichnet, welche die Eigenschaft besitzen, sich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser mit Säuren zu Salzen zu vereinigen. Sie sind als Wasserstoffverbindungen zu betrachten, in denen der Wasserstoff durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom mit einem elektropositiven Metall, oder einem elektropositiven Atomkomplex verbunden ist. Man kann somit auch hier zwischen Oxybasen und Sulfobasen unterscheiden, je nachdem die betreffende Base OH: Hydroxylgruppen, oder SH: Hydrosulfylgruppen, enthält. Als Basen wirken besonders die Hydroxyde (Verbindungen der Metalle mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen: OH), und die Hydrosulfide (Verbindungen der Metalle mit einer oder mehreren Hydrosulfylgruppen: SH). Die in Wasser löslichen Basen besitzen einen laugenhaften Geschmack und üben auf Pflanzenfarben usw. eine alkalische Reaktion aus, d. h. sie machen den durch Säuren geröteten Lackmusfarbstoff wieder blau, färben Veilchensaft grün, Curcumafarbstoff braun, Phenolphtaleïn und Rosolsäure rot.

Entsprechend den ein-, zwei- und mehrbasischen Säuren unterscheidet man zwischen ein-, zwei- und mehrsäurigen Basen, je nachdem letztere eine, zwei oder mehr Hydroxylgruppen oder diesen entsprechende Hydrosulfylgruppen enthalten, z. B.:

K.OH	K.SH
Kaliumhydroxyd	Kaliumhydrosulfid

einsäurig

$Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$Ba\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$	$(UrO^2)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Baryumhydroxyd	Baryumhydrosulfid	Uranhydroxyd

zweisäurig.

Nach der Ionentheorie sind Basen Wasserstoffverbindungen, welche bei der durch Auflösen in Wasser eintretenden elektrolytischen Dissoziation ganz oder teilweise in elektronegative Hydroxylionen: OH′, und elektropositive Metallionen zerfallen:

K˙.OH′	Ba˙˙.2OH′
Kaliumhydroxyd	Baryumhydroxyd.

Die Hydroxylionen verursachen den laugenhaften Geschmack und die alkalische Reaktion der Basen. Die „Stärke" der Basen hängt ab von dem Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit. Starke Basen sind die Hydroxyde der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle, mäßig starke Basen das Ammoniumhydroxyd und das Magnesiumhydroxyd, schwache Basen die Hydroxyde der Schwermetalle, bei denen die elektrolytische Dissoziation zum Teil kaum meßbar ist.

Ähnlich wie bei den Oxybasen liegen die Verhältnisse bei den an sich schwächeren Sulfobasen, z. B.: K˙.SH′, Ba˙˙.2SH′.

Salze.

Treten Säuren und Basen miteinander in Wechselwirkung, so findet unter Austritt von Wasser eine gegenseitige Sättigung statt, — sie neutralisieren sich. Das Produkt einer derartigen Neutralisation wird als ein Salz bezeichnet. Da nach der älteren Anschauung bei diesen Neutralisationen Wasserstoffatome in den betreffenden Säuren durch Metall ersetzt werden, so lassen sich dementsprechend die Salze auch auffassen als Säuren, in denen der vertretbare Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metall ersetzt ist.

Sind nach dem Zusammenbringen einer Säure und einer Base alle vertretbaren Wasserstoffatome der ersteren durch Metall ersetzt worden, so bezeichnet man das entstandene Salz als ein neutrales, ist dagegen nur ein Teil jener Wasserstoffatome ersetzt, so betrachtet man eine derartige Verbindung als ein saures Salz, z. B.:

H^2SO^4	$KHSO^4$	K^2SO^4
Schwefelsäure	Saures Kaliumsulfat	Neutrales Kaliumsulfat.

Da eine einbasische Säure nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, so kann sich davon auch nur eine Art von Salzen, nämlich neutrale, ableiten. Wird eine derartige Säure mit einer zur Neutralisation derselben unzureichenden Menge von Base in Berührung gebracht, so geht die Umsetzung zu Salz nur so weit vor sich, bis das Metall der Base die äquivalente Wasserstoffmenge in dem Molekül der Säure ersetzt hat, der überschüssige Rest an Säure bleibt dann unverändert[1]). Die umgekehrte Erscheinung tritt ein bei einem Überschuß der Base.

Tritt eine einbasische Säure mit einer einsäurigen Base in chemische Wechselwirkung, so treten gleiche Moleküle von beiden in Reaktion, ist dagegen die Base zwei-, drei- oder n-säurig, so müssen auch zwei, drei oder n Moleküle der einbasischen Säure auf je ein Molekül der Base zur Wirkung kommen, falls die Neutralisation eine vollständige sein soll, z. B.:

1 Mol. HNO^3	+	1 Mol. KOH	=	1 Mol. KNO^3	+	1 Mol. H^2O
Salpetersäure		Kaliumhydroxyd		Kaliumnitrat		Wasser
2 Mol. HNO^3	+	1 Mol. $Ba(OH)^2$	=	1 Mol. $Ba(NO^3)^2$	+	2 Mol. H^2O
Salpetersäure		Baryumhydroxyd		Baryumnitrat		Wasser
6 Mol. HNO^3	+	1 Mol. $Fe^2(OH)^6$	=	1 Mol. $Fe^2(NO^3)^6$	+	6 Mol. H^2O
Salpetersäure		Eisenhydroxyd		Ferrinitrat		Wasser

Anders als bei den einbasischen Säuren verhält es sich bei den zwei- und mehrbasischen Säuren, in welchen also zwei oder mehrere durch Metall vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, und welche

[1]) Die Fluorwasserstoffsäure: HF, liefert mit den Alkalimetallen unter diesen Bedingungen allerdings sogenannte übersaure Salze, z. B.: KF + HF. Letztere Verbindungen könnte man jedoch auch als saure Salze der Säure: H^2F^2 (s. dort), ansprechen.

daher auch beziehungsweise zwei oder mehrere Reihen von Salzen geben können; zweibasische Säuren bilden z. B. je zwei Reihen, dreibasische Säuren je drei Reihen von Salzen:

H^2SO^4	$KHSO^4$	K^2SO^4
Schwefelsäure (zweibasisch)	Saures oder primäres Kaliumsulfat (Monokaliumsulfat)	Neutrales oder sekundäres Kaliumsulfat (Dikaliumsulfat)

H^3PO^4	KH^2PO^4	K^2HPO^4	K^3PO^4
Phosphorsäure (dreibasisch)	Einbasisch oder primäres Kaliumphosphat (Monokaliumphosphat)	Zweibasisch oder sekundäres Kaliumphosphat (Dikaliumphosphat)	Dreibasisch oder tertiäres Kaliumphosphat (Trikaliumphosphat).

Die verschiedenen Salze mehrbasischer Säuren hat man als ein-, zwei-, dreibasische, oder als primäre, sekundäre, tertiäre usw. unterschieden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt worden sind.

Je nachdem sich die Salze von den Haloidsäuren, Oxysäuren oder Sulfosäuren durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Metall ableiten, unterscheidet man zwischen Haloidsalzen, Oxy- oder Sauerstoffsalzen und Sulfo- oder Schwefelsalzen; letztere beiden Salzarten werden auch als Amphidsalze bezeichnet.

Mit derselben Berechtigung, wie man die Salze von den Säuren ableitet, indem man sich nach der älteren Anschauung deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt denkt, kann man die Bildung der Salze auch auf die Basen zurückführen. Da letztere Verbindungen ebenso wie die Säuren Wasserstoffatome, und zwar in Gestalt von Hydroxyl- (OH) oder Hydrosulfylgruppen (SH) enthalten, so lassen sich auch hiervon Salze ableiten, indem man sich diese Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch sogenannte Säureradikale (d. h. durch elektronegative Atomgruppen, die in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff oder mit Wasserstoff und Schwefel Säuren bilden) ersetzt denkt.

So läßt sich z. B. das Kaliumnitrat: KNO^3, einerseits ansehen als Salpetersäure, HNO^3, in der das Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt ist, andererseits aber auch als Kaliumhydroxyd: KOH, in welchem der Wasserstoff durch NO^2, das Radikal der Salpetersäure, vertreten ist:

$$KOH, \quad KO.N\left\langle{O \atop O}\right| ; \quad \left|{O \atop O}\right\rangle N.OH, \quad \left|{O \atop O}\right\rangle N.OK.$$

Ähnlich wie sich von den Säuren, je nachdem der Wasserstoff derselben ganz oder nur teilweise durch Metall ersetzt wird, neutrale und saure Salze ableiten, entstehen durch vollständigen oder teilweisen Ersatz der in den Basen vertretbaren Wasserstoffatome durch Säureradikale neutrale und basische Salze, z. B.:

$$Pb\left\langle{OH \atop OH}\right. \qquad Pb\left\langle{ONO^2 \atop OH}\right. \qquad Pb\left\langle{ONO^2 \atop ONO^2}\right.$$

Bleihydroxyd — Basisch-Bleinitrat — Neutrales Bleinitrat.

Derartige basische Salze können analog den sauren sich natürlich nur von mehrsäurigen Basen ableiten, da eine einsäurige Base ebenso wie eine einbasische Säure nur eine Art von Salzen, lediglich neutrale, liefern kann.

Als eine weitere eigentümliche Art von Salzen sind die sogenannten **Doppelsalze** zu betrachten. Diese Verbindungen, welche sich auch als Molekularverbindungen (s. S. 106) ansehen lassen, entstehen dadurch, daß in einem Molekül einer mehrbasischen oder in zwei oder mehreren Molekülen einer ein- oder mehrbasischen Säure die vertretbaren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, z. B.:

H^2SO^4 1 Mol. Schwefelsäure	$KNaSO^4$ Kalium-Natriumsulfat
H^3PO^4 1 Mol. Phosphorsäure	$HNa(NH^4)PO^4$ Natrium-Ammoniumphosphat
$4\,H^2SO^4$ 4 Mol. Schwefelsäure	$SO^4{=}Al{-}SO^4{-}K$ $\vert$ $SO^4{=}Al{-}SO^4{-}K$ Aluminium-Kaliumsulfat (Alaun).

Nach der **Ionentheorie** sind Salze als Metallverbindungen zu betrachten, die bei der durch Auflösen in Wasser eintretenden elektrolytischen Dissoziation ganz oder teilweise in elektropositive Metallionen und elektronegative Ionen von Elementen oder von Atomgruppen (vgl. S. 67) zerfallen:

$$K^{\cdot}.Cl' \qquad K^{\cdot}.NO^{3\prime} \qquad 2\,Na^{\cdot}.SO^{4\prime\prime}.$$

Die Salzbildung vollzieht sich nach der Ionentheorie in wässeriger Lösung derartig, daß die elektronegativen Hydroxylionen der Basen mit den elektropositiven Wasserstoffionen der Säuren sich zu dem kaum dissoziationsfähigen Wasser verbinden. Wirken Säuren und Basen in äquivalenten Mengen aufeinander ein, so bleiben nur die Ionen des gebildeten Salzes übrig, z. B.:

$$H^{\cdot}.Cl' + K^{\cdot}.OH' = [H^2O] + K^{\cdot}.Cl'$$
$$H^{\cdot}.NO^{3\prime} + K^{\cdot}.OH' = [H^2O] + K^{\cdot}.NO^{3\prime}$$
$$2\,H^{\cdot}.SO^{4\prime\prime} + Na^{\cdot},Na^{\cdot}.OH',OH' = 2\,[H^2O] + Na^{\cdot},Na^{\cdot}.SO^{4\prime\prime}.$$

Da bei diesen Reaktionen nur eine Bildung bzw. Ausscheidung von Wasser durch Vereinigung der Ionen $H^{\cdot}$ und OH' stattfindet, die übrigen Ionen dagegen, so lange keine Änderung der Konzentration der betreffenden Lösung stattfindet, als solche unverändert bleiben, so ist die bei der Neutralisation äquivalenter Mengen starker Basen mit starken Säuren auftretende **Neutralisationswärme** stets gleich groß (+ 13,7 Kalorien). Hierin liegt eine Bestätigung der Ionentheorie.

Die Salze schwacher Säuren mit starken Basen, z. B. Kaliumcarbonat: K^2CO^3, zeigen alkalische, die Salze starker Säuren mit schwachen Basen, z. B. Aluminiumsulfat: $Al^2(SO^4)^3$, saure Reaktion. Es beruht diese Erscheinung darauf, daß diese, an sich neutralen Salze unter dem Einfluß des Wassers hydrolytisch zersetzt, d. h. in Säure und Base verwandelt werden, von denen der schwache Teil

sich in der Lösung im nicht dissoziierten, daher indifferent sich verhaltenden Zustande befindet. Der durch die Hydrolyse erzeugte starke Teil wird dagegen vermöge seiner starken Dissoziationsfähigkeit sich durch alkalische: OH', bzw. saure Reaktion: $H^{\cdot}$, bemerkbar machen:

$$K^2CO^3 + 2\,H^2O = [H^2CO^3] + 2\,[K^{\cdot}.OH']$$
$$Al^2(SO^4)^3 + 6\,H^2O = [Al^2(OH)^6] + 3\,[H^{\cdot}.H^{\cdot}.SO^{4''}].$$

Das Natriumbicarbonat: $NaHCO^3$, zeigt in kalter, konzentrierter, wässeriger Lösung gegen Lackmus und Phenolphtaleïn kaum alkalische Reaktion, da es unter diesen Bedingungen kaum dissoziiert wird; verdünnt man dagegen diese Lösung stark mit Wasser, so tritt hydrolytische Spaltung und infolgedessen Ionisierung und alkalische Reaktion ein:

$$NaHCO^3 + H^2O = [H^2CO^3] + Na^{\cdot}.OH'.$$

Ähnlich wie sich eine Base mit einer Säure unter Wasseraustritt zu einem Salze verbinden kann, können sich auch zwei Moleküle einer Säure unter Austritt sämtlicher, durch Metall vertretbarer (ionisierbarer) Wasserstoffatome zu einer neuen, wasserstofffreien Verbindung vereinigen. Derartige Verbindungen, die an sich keinen Säurecharakter mehr besitzen, werden als Säureanhydride bezeichnet, z. B.:

$2\,HNO^3$	=	N^2O^5	+	H^2O
2 Mol. Salpetersäure		Salpetersäureanhydrid		Wasser
$2\,H^3PO^4$	=	P^2O^5	+	$3\,H^2O$
2 Mol. Phosphorsäure		Phosphorsäureanhydrid		Wasser.

Bei zweibasischen Säuren kann sich die Anhydridbildung auch in der Weise vollziehen, daß aus einem Molekül derselben ein Molekül Wasser zum Austritte gelangt, z. B.:

H^2SO^4	=	SO^3	+	H^2O
1 Mol. Schwefelsäure		Schwefelsäureanhydrid		Wasser.

Erfolgt dieser Austritt von Wasser aus einem oder mehreren Molekülen mehrbasischer Säuren nur teilweise, so daß in der neu entstehenden Verbindung noch ein oder mehrere der ursprünglich vorhandenen, durch Metalle vertretbaren (ionisierbaren) Wasserstoffatome enthalten sind, so bezeichnet man die hierbei gebildeten, noch den Charakter von Säuren tragenden Stoffe als anhydrische Säuren, z. B.:

$2\,H^2SO^4$	=	$H^2S^2O^7$	+	H^2O
2 Mol. Schwefelsäure		1 Mol. Pyroschwefelsäure		1 Mol. Wasser
$2\,H^3PO^4$	=	$H^4P^2O^7$	+	H^2O
2 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Pyrophosphorsäure		1 Mol. Wasser
H^3PO^4	=	HPO^3	+	H^2O
1 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Metaphosphorsäure		1 Mol. Wasser.

Ähnlich wie sich die Säureanhydride durch Austritt sämtlicher, durch Metall vertretbarer Wasserstoffatome in Gestalt von Wasser aus den Säuren bilden, entstehen auch aus den Basen durch gänzlichen Austritt der als Hydroxylgruppen: OH, vorhandenen Wasserstoffatome als Wasser wasserstofffreie Verbindungen, welche man als Oxyde bezeichnet, z. B.:

$2KOH$	=	K_2O	+	H_2O
2 Mol. Kaliumhydroxyd		1 Mol. Kaliumoxyd		Wasser
$Cu(OH)_2$	=	CuO	+	H_2O
1 Mol. Kupferhydroxyd		1 Mol. Kupferoxyd		Wasser
$Fe_2(OH)_6$	=	Fe_2O_3	+	$3H_2O$
1 Mol. Eisenhydroxyd		1 Mol. Eisenoxyd		Wasser.

Tritt aus den Basen nur ein Teil des als Hydroxyl: OH, in denselben vorhandenen Wasserstoffs in Gestalt von Wasser aus, so werden anhydrische Basen oder Anhydrobasen gebildet, z. B.:

$Bi(OH)_3$	=	H_2O	+	$BiO(OH)$
Wismuthydroxyd				Wismutanhydroxyd
$Fe_2(OH)_6$	=	$2H_2O$	+	$Fe_2O_2(OH)_2$
Eisenhydroxyd				Goethit.

II.

SPEZIELLER TEIL.

Wasserstoff, H.

Atomgewicht: 1 (*1,008* $O = 16$), Molekulargewicht: 2. Einwertig.

Geschichtliches. Im 16. Jahrhundert bereits beobachtete Paracelsus (1493 bis 1541), daß gewisse Metalle beim Übergießen mit verdünnten Säuren ein Gas entwickeln, welches jedoch erst im Anfange des 17. Jahrhunderts von Turquet de Mayerne (1573 bis 1655) als brennbar erkannt wurde. Als eigentümliche Gasart wurde der Wasserstoff im Jahre 1766 von H. Cavendish (1731 bis 1810) charakterisiert, um später 1783 von A. L. Lavoisier (1743 bis 1794), in Rücksicht auf sein Verbrennungsprodukt, das Wasser, als Hydrogenium — Wassererzeuger — bezeichnet zu werden.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich der Wasserstoff in großer Menge auf der Sonne und auf anderen Fixsternen, in kleiner Menge in den Gasausströmungen der Fumarolen und Schlammvulkane (Bunsen), sowie in den vulkanischen Gasen überhaupt, in dem Carnallit von Staßfurt (Richardt), in dem Steinsalz von Wieliczka (Rose), in gewissen Meteorsteinen (Graham), sowie in den Produkten der Zersetzung organischer Stoffe (in den Darmgasen, dem Leuchtgase, dem Gase der Steinölquellen usw.). Nach A. Gautier enthält die atmosphärische Luft bis zu 0,019 Vol.-Proz. freien Wasserstoff. Gebunden findet er sich hauptsächlich als Wasser, sowie als Bestandteil aller natürlich vorkommenden organischen Stoffe.

Darstellung.

1. Durch elektrolytische Zerlegung des Wassers (Nicholson, Carlisle), wodurch dasselbe in 2 Vol. Wasserstoff, welche sich am negativen Pole abscheiden, und 1 Vol. Sauerstoff, welches sich am positiven Pole entwickelt, gespalten wird (das Wasser ist zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Schwefelsäure anzusäuern, vgl. S. 80):

$$\underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

2. Durch vorsichtiges Eintragen von Natrium oder anderen stark elektropositiven Metallen in kaltes Wasser (oder Alkohol) — Davy —:

$$\underset{\text{Natrium}}{Na} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

3. **Durch Erwärmen von fein verteiltem Zink, Eisen oder Aluminium mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Runge):**

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2$$

Zink — Kaliumhydroxyd — Zinkoxyd-Kalium — Wasserstoff.

Reichlicher und gleichmäßiger wird Wasserstoff entwickelt, wenn ein Gemisch aus Zinkstaub (4 Tln.) und trockenem Calciumhydroxyd (4,5 Tln.) in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase auf einem Verbrennungsofen (s. II. organ. Teil), von hinten nach vorn vorschreitend, mäßig erhitzt wird (Majert, Richter):

$$Zn + Ca(OH)^2 = ZnO + CaO + H^2$$

Zink — Calciumhydroxyd — Zinkoxyd — Calciumoxyd — Wasserstoff.

4. **Durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen (Lavoisier):**

$$3Fe + 4H^2O = Fe^3O^4 + H^8$$

Eisen — Wasser — Eisenoxyduloxyd — Wasserstoff.

Magnesiumpulver zersetzt das Wasser schon bei Siedehitze:

$$Mg + 2H^2O = Mg(OH)^2 + H^2$$

Magnesium — Wasser — Magnesiumhydroxyd — Wasserstoff.

5. **Gewöhnliche Darstellungsweise.** Durch Übergießen von Metallen mit verdünnten Säuren (Cavendish). Am geeignetsten benutzt man hierzu das Zink und die verdünnte Schwefelsäure:

$$Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2$$

Zink — Schwefelsäure — Zinksulfat — Wasserstoff.

Ersteres wird zu diesem Zweck im zerkleinerten Zustande in die Entwickelungsflasche *a* gebracht (Fig. 56) und durch das Trichterrohr *b* mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) übergossen, daß dasselbe in die Säure eintaucht. Oder man übergießt das Zink mit einer genügenden Menge Wasser — um das entstehende Zinksulfat zu lösen — und fügt sodann konzentrierte Schwefelsäure durch das Trichterrohr *b* in kleinen Quantitäten hinzu. Das Gas entweicht durch das Rohr *c*, während das Zinksulfat in dem Entwickelungsgefäße zurückbleibt. Das sich entwickelnde Gas kann mittels Hindurchleitens durch die etwas Wasser enthaltende Waschflasche *d* noch gereinigt werden. Von beigemengtem Arsen-, Phosphor-, Kohlen- oder Schwefelwasserstoff läßt sich das Wasserstoffgas mittels Hindurchleitens durch mehrere, eine Auflösung von Kaliumpermanganat (1 : 100) enthaltende Waschflaschen, von beigemischtem Wasser mittels Hindurchleitens durch eine, konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche oder durch ein mit wasserfreiem Chlorcalcium gefülltes Rohr leicht befreien. Das entwickelte Wasserstoffgas ist erst dann als solches **aufzufangen**, nachdem durch dasselbe alle Luft aus dem Entwickelungsapparate und den Waschflaschen verdrängt ist

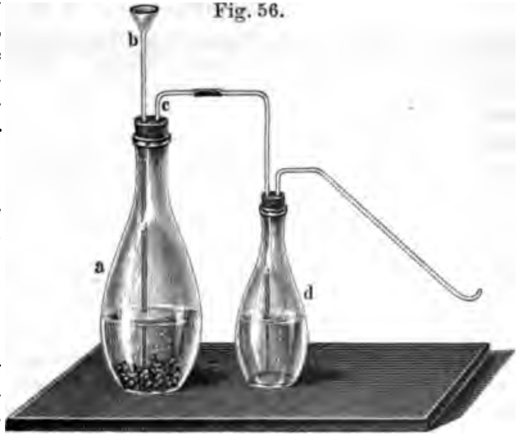


Fig. 56.

(vgl. S. 123). Um die Wasserstoffentwickelung, namentlich aus reinem Zink, welches in Stangen gegossen ist, gleichmäßig zu machen, fügt man zu dem Entwickelungsgemische einige Tropfen Platinchloridlösung zu.

Um eine länger anhaltende, beliebig zu unterbrechende Entwickelung von Wasserstoff aus granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1:3) zu ermöglichen, bedient man sich des Kippschen Gasentwickelungsapparates (s. Schwefelwaserstoff).

6. Ganz reines Wasserstoffgas resultiert beim Erhitzen von Kaliumformiat (s. II. organ. Teil) mit Kalihydrat (Pictet):

$$H.CO.OK + KOH = K^2CO^3 + H^2$$

Kaliumformiat Kaliumhydroxyd Kaliumcarbonat Wasserstoff.

Technische Darstellungsmethoden.

1. Durch Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen (Koks):

$$C + 2H^2O = CO^2 + H^4$$

Kohle Wasser Kohlensäureanhydrid Wasserstoff.

Das nach obiger Gleichung bei Temperaturen unter 600° gebildete Kohlensäureanhydrid wird durch Überleiten über Ätzkalk entfernt oder durch weitere Einwirkung glühender Kohlen zu Kohlenoxyd reduziert, welches sich alsdann dem Wasserstoff beimengt und durch seine Brennbarkeit die Anwendung des resultierenden Gasgemenges (gemischtes Wassergas) zu Heizzwecken usw. nicht beeinflußt.

Findet die Einwirkung des Wasserdampfes auf die glühenden Kohlen bei 1000 bis 1200° C statt, so resultiert im wesentlichen direkt ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenoxyd (A. Naumann):

$$C + H^2O = CO + H^2,$$

wogegen bei niedrigerer Temperatur Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid (s. oben) gebildet werden. Beide Prozesse sind endothermisch (s. S. 61), da dabei viel Wärme gebunden wird. Man verbindet daher bei der Darstellung des Wassergases diesen Vorgang häufig mit einem exothermischen, indem man mit dem Wasserdampf Luft bei 1000 bis 1200° C auf die glühenden Kohlen einwirken läßt. Hierdurch verbrennt ein Teil der Kohle unter Wärmeabgabe direkt zu Kohlenoxyd.

2. Durch Erhitzen von Kohle (Anthrazit) mit Kalkhydrat in Retorten zur Rotglut (Tessié du Motay):

$$C + 2Ca(OH)^2 = CaCO^3 + CaO + H^4$$

Kohle Calciumhydroxyd Calciumcarbonat Calciumoxyd Wasserstoff.

Große Mengen von Wasserstoff werden auch als technisches Nebenprodukt bei der elektrolytischen Gewinnung von Ätzkali (s. dort) gewonnen. Auch durch Elektrolyse von Natronlauge wird derselbe neben Sauerstoff technisch bereitet. Derartiger Wasserstoff kommt im stark komprimierten Zustande in gezogenen Stahlbomben in den Handel und wird zum Füllen von Luftballons[1]) für militärische Zwecke verwendet. Für letztere Zwecke ist Wasserstoff auch durch Erhitzen von Aluminiumpulver mit Natronlauge dargestellt.

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses, sehr leicht diffundierbares, in Wasser nahezu unlösliches Gas, welches

[1]) Zum Füllen von Luftballons ist der Wasserstoff zuerst von dem Pariser Physiker Charles verwendet (August 1783). Später fand für diese Zwecke vielfach auch das Leuchtgas (spezif. Gew. 0,4, Luft = 1) Verwendung.

mit schwach leuchtender Flamme zu Wasser verbrennt, und zwar unter Erzeugung einer Wärmemenge, welche die größte ist, die überhaupt bei der Verbrennung irgend eines Stoffes in Luft und Sauerstoff erzeugt wird (nach Hofmann etwa 2600° C). Durch starken Druck und sehr starke Temperaturerniedrigung ist es gelungen, den Wasserstoff, obschon er nach Helium das am schwierigsten zu verflüssigende Gas ist, in eine Flüssigkeit zu verwandeln [1]). Die Siedetemperatur des Wasserstoffs liegt nach Dewar bei — 252,5° C. Bei — 257° erstarrt der Wasserstoff zu einer weißen Kristallmasse. Mit Luft oder Sauerstoff gemengt (Knallgas), verbrennt derselbe beim Anzünden mit heftigem Knall [2]). Der Wasserstoff selbst kann jedoch weder die Verbrennung, noch das Leben von Organismen unterhalten.

Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Stoffe; er besitzt das spezif. Gew. 0,06951 (Luft = 1) oder 1 (H = 1). 1 Liter Wasserstoff wiegt nach Thomsen in Meereshöhe unter 45° geographischer Breite bei 0° und 760 mm Druck 0,089947 g. 1 g Wasserstoff füllt unter denselben Bedingungen den Raum von 11,1177 Liter aus.

Im Entstehungsmomente (im *statu nascendi*), sowie bei erhöhter Temperatur besitzt der Wasserstoff eine große Affinität zum Sauerstoff und wirkt er, indem er sich mit letzterem zu Wasser verbindet, daher reduzierend. Eine ähnliche Zerlegung erleiden bisweilen auch Chlor- und Schwefelverbindungen, indem durch Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor oder Schwefel Chlor-, bezüglich Schwefelwasserstoff gebildet wird.

Platin und namentlich Palladium (s. dort) absorbieren bei höherer Temperatur oder als negative Elektrode bei der Elektrolyse des Wassers beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Das Palladium dehnt sich durch diese Aufnahme von Wasserstoff aus und wird spezifisch leichter, ohne jedoch sein metallisches Aussehen zu verlieren und seine Zähigkeit und seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität merklich zu verändern. Das entstandene, als Palladiumwasserstoff bezeichnete Produkt (s. Palladium) verhält sich daher ähnlich wie die Legierung zweier

[1]) Als Cailletet in Paris am 31. Dezember 1877 Wasserstoffgas stark komprimierte und es dann rasch sich wieder ausdehnen ließ, zeigte sich ein feiner Nebel von flüssigem Wasserstoff; am 9. Januar 1878 gelang es alsdann Pictet in Genf, bei — 140° C durch einen Druck von 600 Atmosphären den Wasserstoff in einer eisernen Flasche zu verflüssigen. Beim Öffnen des Hahnes wurde ein stahlblauer (?), undurchsichtiger Strahl von flüssigem Wasserstoff herausgetrieben, und zwar mit solchen Unterbrechungen, daß man auf die Existenz eines festen Wasserstoffs in der Ausströmungsröhre schließen konnte.

Olszewski kühlte Wasserstoff, der unter einem Druck von 180 Atmosphären stand, auf — 220° C ab; als hierauf der Druck auf 40 Atmosphären ermäßigt wurde, trat eine Verdichtung des Wasserstoffs zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit ein. Da die kritische Temperatur (s. S. 31) des Wasserstoffs gegen — 240° C liegt, so scheint die Beobachtung Pictets eine irrtümliche zu sein.

[2]) Es ist daher beim Anzünden des Wasserstoffs Sorge zu tragen, daß die atmosphärische Luft möglichst vollständig durch das schon einige Zeit sich entwickelnde Gas aus den Apparaten verdrängt ist.

Metalle. Graham (1868) schloß aus den Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs, daß der Wasserstoff nur der Dampf eines höchst flüchtigen, als Hydrogenium zu bezeichnenden Metalles von 0,62 bis 0,63 spezif. Gew. sei, welches bei der Kondensation eine metallische, dem Quecksilber ähnliche Flüssigkeit bilden würde.

Kalium und Natrium verbinden sich bei erhöhter Temperatur ebenfalls mit Wasserstoff zu Kalium- und Natriumwasserstoff: K^4H^2, und Na^4H^2, Legierungen, in denen die Dichte des Wasserstoffs ebenfalls 0,62 bis 0,63 beträgt, ein Wert, der dem spezifischen Gewicht des Lithiums: 0,594, nahe kommt. Auch andere Metalle, wie Calcium, Baryum, Strontium, Yttrium, Lanthan, Cer, Thorium, vermögen sich mit Wasserstoff zu sehr glühbeständigen Hydrüren zu verbinden, wenn ihre Oxyde mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhitzt werden. Diese Tatsachen weisen ebenfalls darauf hin, daß der Wasserstoff den Charakter eines Metalles besitzt, eine Eigenschaft, die auch mit seinem Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität im Einklang steht.

Erkennung. Der Wasserstoff kennzeichnet sich durch sein leichtes spezifisches Gewicht, seine Brennbarkeit beim Entzünden, das Auftreten von Wasser als Verbrennungsprodukt und die Bildung von Knallgas beim Vermischen mit Sauerstoff oder Luft.

Anwendung. Der Wasserstoff findet Verwendung als Reduktionsmittel; als Material zur Füllung von Luftballons; mit Sauerstoff gemengt als Knallgas zur Speisung des Knallgasgebläses (s. S. 134), sowie als Material zur Heizung und zur Beleuchtung, indem man zu letzterem Zwecke das technische Wasserstoffgas mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen sättigt — Wassergas, *Gas mixte* — oder es auf Körbe von Platindraht strömen läßt, die dadurch zur Weißglut erhitzt werden — Platingas.

Sauerstoff, O.

Der Sauerstoff ist in zwei allotropen Modifikationen bekannt, 1. als gewöhnlicher oder atmosphärischer Sauerstoff, 2. als aktiver Sauerstoff oder Ozon.

I. Gewöhnlicher Sauerstoff.

Atomgewicht: 16 (*15,88 H = 1*), Molekulargewicht: 32. Zweiwertig.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde unabhängig voneinander im Jahre 1771 bis 1772 von C. W. Scheele (1742 bis 1786), und 1774 von J. Priestley (1733 bis 1804) entdeckt: Lavoisier, welcher die Beziehungen des atmosphärischen Sauerstoffs zu dem Verbrennungs- und Atmungsprozesse einem genauen Studium unterwarf, bezeichnete denselben (1781) als Oxygenium — Säureerzeuger.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste und das in größter Menge auf unserem Planeten vorkommende Element, da es nahezu $^1/_2$ des gesamten Erdengewichts ausmacht (s. S. 53). Im freien Zustande findet er sich in der Atmosphäre, welche ungefähr 23 Proz. dem Gewicht und 21 Proz. dem Volum nach davon enthält, gebunden im Wasser (11,11 Proz. Wasserstoff, 88,89 Proz. Sauerstoff), in den Mineralien und Gesteinen (44 bis 48 Proz.), sowie in den Tier- und Pflanzenstoffen.

Darstellung:

1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff vollständig zerlegt wird (Priestley):

HgO	=	Hg	+	O
Quecksilberoxyd		Quecksilber		Sauerstoff.

2. Durch Erhitzen von Salpeter — Kaliumnitrat — (Scheele):

KNO^3	=	KNO^2	+	O
Kaliumnitrat		Kaliumnitrit		Sauerstoff.

3. Durch Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, wobei der Sauerstoff sich am positiven Pole abscheidet (vgl. S. 80):

H^2O	=	H^2	+	O
Wasser		Wasserstoff		Sauerstoff.

4. Durch Glühen von Braunstein — Mangansuperoxyd (Berthier):

$3MnO^2$	=	Mn^3O^4	+	$2O$
Mangansuperoxyd		Manganoxyduloxyd		Sauerstoff.

5. Durch Erhitzen von Braunstein mit konzentrierter Schwefelsäure (Scheele):

MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Mangansulfat		Wasser		Sauerstoff.

6. Durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure (Balmain):

$K^2Cr^2O^7$	+	$5H^2SO^4$	=	$Cr^2(SO^4)^3$	+	$2KHSO^4$	+	$4H^2O$	+	$3O$
Kaliumdichr.		Schwefels.		Chromisulf.		Saur. Kaliumsulf.		Wasser		Sauerst.

7. Die bequemste und im Laboratorium gebräuchlichste Methode der Sauerstoffdarstellung ist die, welche auf der Zersetzung des Kaliumchlorats beruht (Bucholz, Doebereiner, Wiederhold). Zu diesem Behufe bringt man das Kaliumchlorat allein, oder besser gemischt mit Braunstein (s. unten) in eine schwer schmelzbare Glasretorte und erhitzt es auf direkter Flamme vorsichtig so lange, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht. Der durch das Gasentbindungsrohr, welches mittels eines Korkes in die Retorte eingepaßt ist (Fig. 57), entweichende Sauerstoff wird über Wasser in einem geeigneten Gefäße aufgefangen. Das Kaliumchlorat schmilzt bei 334° zu einer klaren Flüssigkeit, um sich bei 352° dann in Sauerstoff, Chlorkalium und Kaliumperchlorat zu zersetzen. Steigert man die Temperatur noch höher, so wird schließlich auch letzteres Salz in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt, mithin sämtlicher Sauerstoff des Kaliumchlorats gewonnen und nur Chlorkalium als Rückstand erhalten:

1.	$2KClO^3$	=	KCl	+	$KClO^4$	+	$2O$
	Kaliumchlorat		Chlorkalium		Kaliumperchlorat		Sauerstoff;

2.	$KClO^4$	=	KCl	+	$4O$
	Kaliumperchlorat		Chlorkalium		Sauerstoff.

Um die Sauerstoffentwickelung aus dem Kaliumchlorat gleichmäßiger zu machen und gleichzeitig das Schmelzen dieses Salzes zu vermeiden, mischt man dasselbe in gepulvertem Zustande mit Hilfe eines Kartenblattes mit dem gleichen Gewichte gepulverten Braunsteins; das Kaliumchlorat gibt dann bei wesentlich niederer Temperatur allen Sauerstoff ab (schon bei 200 bis 205° C), als dies beim Erhitzen des Kaliumchlorats allein der Fall ist. Man erhitze daher den aus Kaliumchlorat und Braunstein bestehenden Retorteninhalt mit kleiner Flamme nur langsam auf dem Drahtnetze. Die

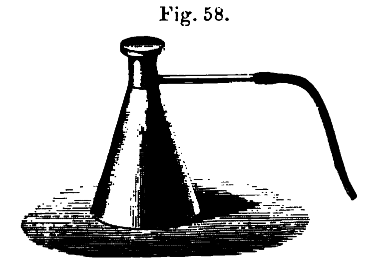
Fig. 57.



Wirkung des Braunsteins ist eine katalytische (s. S. 58), bei welcher es sich vielleicht um die Bildung eines labilen Manganperoxyds als Zwischenprodukt handelt.

Bei häufiger Darstellung von Sauerstoff empfehlen sich Retorten aus starkem Kupferblech (Fig. 58). Zur Gewinnung von reinem Sauerstoff ist es ratsam, das Sauerstoffgas zunächst durch eine Waschflasche mit Natronlauge zu leiten, da dasselbe bei gleichzeitiger Anwendung von Kaliumchlorat und Braunstein fast immer etwas Kohlensäureanhydrid und eine kleine Menge Chlor enthält (von Zersetzung kleiner Mengen beigemengter organischer Substanz herrührend). 100 g Kaliumchlorat (eine größere Menge auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht rätlich) liefern *in praxi* 27 bis 28 Liter reinen Sauerstoffgases.

Fig. 58.



Wollte man genau die zur Füllung eines Gasometers erforderliche Menge von Kaliumchlorat berechnen, so würde solches nach folgendem Schema auszuführen sein. Es sei z. B. ein Gasometer von 10 Liter Inhalt

bei 15° C und 750 mm Druck (Barometerstand) zu füllen, wie viel Kaliumchlorat ist erforderlich?

Da das spezifische und das daraus sich ergebende absolute Gewicht der Gase stets auf Normaldruck (760 mm) und Normaltemperatur (0°) berechnet wird, meistens auch nur unter Voraussetzung dieser Normalbedingungen bekannt ist, so hat man zunächst zu ermitteln, welchen Raum 10 Liter Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck bei 15° und 750 mm Druck einnehmen. Da die Gase sich für jeden Grad Celsius über 0° um 0,003665 ihres Volumens ausdehnen (s. S. 85), so nehmen 10 Liter von 0° bei 15° den Raum von

$$10 \times (1 + 15 \times 0{,}003665) = 10{,}54975 \text{ Liter ein.}$$

Da weiter nach dem Mariotteschen Gesetze die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke sind, unter dem sie sich befinden, so entsprechen 10,54975 Liter bei 760 mm Druck 10,69041 Litern bei 750 mm Druck, indem sich verhält:

$$750 : 760 = 10{,}54975 : x;\ x = 10{,}69041.$$

Dieselbe Zahl ergibt sich, wenn man die betreffenden Werte in die allgemeine Formel:

$$\frac{V \times 760 \times (1 + t \times 0{,}003665)}{B}$$

einsetzt, in welcher V das betreffende Volumen, t die Temperatur und B den Barometerstand in Millimetern bedeutet. In diesem Beispiele also:

$$\frac{10 \times 760 \times (1 + 15 \times 0{,}003665)}{750}$$

10 Liter Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck entsprechen also 10,69041 Liter von 15° C und 750 mm Druck.

Es wiegen aber 10 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm B. 14,2906 g; dies muß also auch das Gewicht von 10,69041 Litern sein bei 15° C und 750 mm B. 10 Liter von 15° C und 750 mm B. werden also wiegen 13,368 g, da sich verhält:

$$10{,}69041 : 14{,}2906 = 10 : x;\ x = 13{,}368.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{122{,}6}{KClO^3} = KCl + \underset{48}{3\,O}$$

liefern 122,6 g Kaliumchlorat 48 g Sauerstoff, es werden also für 13,368 g Sauerstoff, entsprechend jenen 10 Litern von 15° C und 750 mm B., 34,14 g Kaliumchlorat erforderlich sein:

$$48 : 122{,}6 = 13{,}368 : x;\ x = 34{,}14.$$

8. Ohne Anwendung von Wärme läßt sich Sauerstoff leicht aus käuflichem Baryumsuperoxyd darstellen, indem man letzteres (1 Tl.) in einem Kolben mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und hierzu, nach mehrstündigem Stehen (um erst das leichter zersetzbare Baryumsuperoxydhydrat zu erzeugen), allmählich (durch einen kleinen Scheidetrichter) konzentrierte wässerige Ferricyankaliumlösung (aus $2^1/_2$ Tln.) zufließen läßt (Kassner):

$$\underset{\substack{\text{Baryumsuperoxyd}\\(169{,}4)}}{BaO^2} + \underset{\substack{\text{Ferricyankalium}\\(658{,}4)}}{2\,K^3Fe(CN)^6} = \underset{\text{Ferrocyankaliumbaryum}}{K^6Ba[Fe(CN)^6]^2} + \underset{\substack{\text{Sauerstoff.}\\(32)}}{O^2}$$

Zur Entwickelung von Sauerstoff im Kippschen Apparate sind Würfel, die aus 2 Tln. Baryumsuperoxyd, 1 Tl. Mangansuperoxyd, 1 Tl. Gips und wenig Wasser geformt sind (vgl. Chlorkalkwürfel), empfohlen. Der aus diesem Gemisch durch Salzsäure vom spezif. Gew. 1,12, die noch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, entwickelte Sauerstoff ist zur Beseiti-

gung von etwas Chlor noch durch eine Waschflasche mit Natronlauge zu leiten (G. Neumann):

BaO^2	$+$	MnO^2	$+ 4HCl = 2O + 2H^2O +$	$BaCl^2$	$+$	$MnCl^2$
Baryumsuperox.		Mangansuperox.		Chlor-baryum		Manganchlor.

Technische Darstellungsmethoden.

1. System Deville und Debray. Fließt konzentrierte Schwefelsäure in einem dünnen Strahle auf Ziegelsteine, welche in einer Retorte zum Glühen erhitzt sind, so spaltet sich dieselbe in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

H^2SO^4	$=$	SO^2	$+$	H^2O	$+$	O
Schwefelsäure		Schwefligsäureanh.		Wasser		Sauerstoff.

Das Schwefligsäureanhydrid wird mittels Hindurchleitens der entwickelten Gase durch Wasser entfernt.

2. System Mallet. Werden Chamottesteine oder Sand mit einer konzentrierten Auflösung von Kupferchlorid getränkt, getrocknet und geglüht, so entweicht Chlor und Kupferchlorür bleibt in feiner Verteilung zurück:

$2CuCl^2$	$=$	Cu^2Cl^2	$+$	Cl^2
Kupferchlorid		Kupferchlorür		Chlor.

Leitet man sodann bei 100 bis 200° C einen Luftstrom darüber, so nimmt das Kupferchlorür Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxychlorür:

Cu^2Cl^2	$+$	O	$=$	Cu^2OCl^2
Kupferchlorür		Sauerstoff		Kupferoxychlorür.

Wird letzteres nach Vollendung der Reaktion auf etwa 400° erhitzt, so verliert es den Sauerstoff wieder und verwandelt sich in Kupferchlorür zurück, mit dem dann beliebig oft der nämliche Prozeß wiederholt werden kann:

Cu^2OCl^2	$=$	Cu^2Cl^2	$+$	O
Kupferoxychlorür		Kupferchlorür		Sauerstoff.

Die Verfahren von Deville und Debray, sowie von Mallet, finden zur technischen Darstellung von Sauerstoff jetzt kaum noch Verwendung.

3. System Tessié du Motay. Dieses zeitweilig viel angewandte Verfahren liefert das Cubikmeter Sauerstoff zu einem Preise von 15 bis 30 Pfennig. Braunstein (Mangansuperoxyd) wird zu diesem Behufe mit Natriumhydroxyd in einer eisernen Retorte in einem Luftstrome auf 450 bis 500° C erhitzt, und hierdurch Natriummanganat und Wasser gebildet:

MnO^2	$+$	$2NaOH$	$+$	O	$=$	Na^2MnO^4	$+$	H^2O
Mangansuperox.		Natriumhydr.		Sauerstoff		Natriummanganat		Wasser.

Ist diese Reaktion vollendet, so wird durch Wasserdampf, welcher bei derselben Temperatur über die Masse geleitet wird, das gebildete Natriummanganat unter Entwickelung von Sauerstoff in Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd zurückverwandelt:

Na^2MnO^4	$+$	H^2O	$=$	MnO^2	$+$	$2NaOH$	$+$	O
Natriummang.		Wasser		Mangansuperoxyd		Natriumhydr.		Sauerstoff.

Da hiermit die ursprünglichen Verhältnisse wieder hergestellt sind, so kann der Prozeß von neuem beginnen und abwechselnd durch einen dreifach durchbohrten Hahn Luft und überhitzter Wasserdampf eintreten und auf die auf 450 bis 500° C erhitzte Masse einwirken.

4. System Boussignault-Brin. Bei diesem, in der Neuzeit mit besonders gutem Erfolge technisch verwendeten Verfahren wird Baryumsuperoxyd im luftverdünnten Raume schwach geglüht und das restierende

Baryumoxyd durch Erhitzen im Luftstrome in Baryumsuperoxyd zurückverwandelt:

$$\underset{\text{Baryumsuperoxyd}}{BaO^2} = \underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

$$\underset{\text{Baryumoxyd}}{BaO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Baryumsuperoxyd.}}{BaO^2}$$

Zu diesem Zwecke wird über poröses, aus Baryumnitrat hergestelltes Baryumoxyd bei etwa 700° C kohlensäurefreie Luft unter einem Überdrucke von $^{3}/_{4}$ Atmosphären geleitet und hierdurch Baryumsuperoxyd gebildet. Ist eine genügende Sauerstoffaufnahme erfolgt, so wird der Druck derartig vermindert, daß eine 50 mm Druck entsprechende Luftverdünnung entsteht. Hierdurch wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und alsdann in einen Gasometer gepumpt. Theoretisch kann 1 kg Baryumoxyd ungefähr 120 Liter Sauerstoff binden und natürlich auch wieder abgeben. Nach obigem Verfahren werden durch einmalige Oxydation und Reduktion, die allerdings nur 10 bis 15 Minuten in Anspruch nimmt, jedoch nur 10 Liter Sauerstoff für 1 kg Baryumoxyd gewonnen.

Der nach letzterem Verfahren und auch der auf elektrolytischem Wege dargestellte Sauerstoff kommt in stark komprimiertem Zustande (100 Atmosphären Druck) in Stahlbomben in den Handel.

Über die Darstellung des Sauerstoffs aus verflüssigter Luft, aus Chlorkalk, sowie aus Calciumplumbat s. dort.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas vom spez. Gew. 1,1052 (Luft = 1) und 15,88 (H = 1). Durch starken Druck (320 Atmosphären) und starke Temperaturerniedrigung (— 140° C) läßt sich derselbe in eine leicht bewegliche, durchsichtige, in dickeren Schichten hellblau gefärbte Flüssigkeit verwandeln [1]. 1 Liter Sauerstoff wiegt nach Thomsen bei 0° und 760 mm Druck in Meereshöhe unter 45° geographischer Breite 1,42906 g. 1 g Sauerstoff nimmt im Normalzustande 699,8 ccm ein. In Wasser ist derselbe nur wenig löslich, indem

1 Liter Wasser bei	0°	41 ccm	= 0,0586 g	
1 „ „ „	+ 4°	37 „	= 0,0528 „	
1 „ „ „	+ 10°	32 „	= 0,0457 „	
1 „ „ „	+ 20°	28 „	= 0,0400 „	löst.

Der Sauerstoff besitzt das Bestreben, sich mit anderen Stoffen zu vereinigen, und zwar geschieht dies teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, teilweise jedoch erst unter Mitwirkung von Wärme oder anderen Energiequellen. Alle Elemente, mit Ausnahme des Fluors und der Edelgase: Argon, Neon usw., liefern direkt oder indirekt Verbindungen mit Sauerstoff. Den Vorgang der Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff bezeichnet man traditionell als Oxydation [2], das dabei entstehende Produkt als Oxyd.

---

[1]) Nach Wroblewski und Olszewski beginnt die Verflüssigung des Sauerstoffs bereits bei — 135,8° und 22,5 Atmosphären Druck. Das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beträgt bei — 130° 0,899; der Siedepunkt desselben liegt bei 760 mm Druck bei — 184° C.

[2]) Im Sinne der Ionentheorie bezeichnet man als Oxydation im allgemeinen die Aufnahme bzw. Vermehrung von elektropositiver Ionenladung oder die Abgabe bzw.

Im Sonnenlichte übt der Sauerstoff eine stärkere, dem Ozon ähnliche Oxydationswirkung aus als im Dunkeln oder in zerstreutem Tageslichte. Nach van't Hoff befindet sich ein geringer Teil der Sauerstoffmoleküle unter dieser Bedingung in dissoziiertem bzw. ionisiertem Zustande.

Stoffe, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Oxydation erleiden, bezeichnet man als autoxydable, z. B. Kalium, Natrium, Phosphor, alkalische Pyrogallollösung, die Erscheinung selbst als Autoxydation. Die Autoxydation wird häufig durch die Gegenwart von Katalysatoren (s. S. 58), welche sauerstoffreiche, leicht zersetzbare Zwischenprodukte zu bilden vermögen, gefördert. Bei der Autoxydation findet stets eine Aktivierung von Sauerstoff statt.

Verbindet sich ein Element mit dem Sauerstoff in mehreren Mengenverhältnissen, so unterscheidet man die einzelnen Oxyde — Oxydationsstufen — nach der Menge des Sauerstoffs als Monoxyde, Dioxyde, Trioxyde usw., je nachdem sich das Element mit einem, zwei oder drei Atomen Sauerstoff verbunden hat, z. B.:

N^2O, Stickstoffmonoxyd,
N^2O^2, Stickstoffdioxyd,
N^2O^3, Stickstofftrioxyd usw.;

oder als Oxydule, Oxyde, Superoxyde usw., wobei man, wenn nur zwei derartige Verbindungen bekannt sind, die sauerstoffärmere als Oxydul, die sauerstoffreichere als Oxyd bezeichnet:

Cu^2O, Kupferoxydul,
CuO, Kupferoxyd.

Sind mehr als zwei Oxydationsstufen bekannt, so werden dieselben je nach ihrem Sauerstoffgehalt als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Sesquioxyde (auf 2 At. des Elementes 3 At. Sauerstoff), Oxyd-

---

Verminderung von elektronegativer Ionenladung. Dementsprechend bezeichnet man als Reduktion die Abgabe bzw. Verminderung von elektropositiver Ionenladung oder die Aufnahme bzw. Vermehrung von elektronegativer Ionenladung. Da bei der Ionisierung niemals freie Elektrizität auftritt (s. S. 41 u. 67), so muß mit der Aufnahme oder Abgabe der einen Art von Ladung eine Abgabe oder Aufnahme der anderen Art von Ladung eintreten; jeder Oxydationsvorgang muß mithin, besonders in wässeriger Lösung, in gewissem Sinne von einem Reduktionsvorgange und umgekehrt jeder Reduktionsvorgang von einem Oxydationsvorgange begleitet sein.

Bei der Oxydation des Eisenchlorürs: $FeCl^2$, zu Eisenchlorid: $FeCl^3$, durch Chlor

$$2[Fe^{\cdot\cdot}.Cl'Cl'] + Cl^2 = 2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}.Cl'Cl'Cl'],$$

stellt der Übergang des Ferroions: $Fe^{\cdot\cdot}$, in das Ferriion: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, den Oxydationsvorgang, der des nicht-ionisierten molekularen Chlors in Chlorionen: Cl', den Reduktionsvorgang dar.

Erfolgt die Oxydation des Eisenchlorürs bei Gegenwart von Wasser direkt durch Sauerstoff, so werden elektronegative OH'-Ionen und eine entsprechende Zahl von Kationen gebildet:

$$2[Fe^{\cdot\cdot}.Cl'Cl'] + H^2O + O = 2\begin{bmatrix}Fe^{\cdot\cdot\cdot}.OH' \\ Cl'Cl'\end{bmatrix}.$$

Die Erzeugung des elektropositiven Ferriions: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, ist der Oxydationsvorgang, die des elektronegativen OH'-Ions der Reduktionsvorgang.

oxydule (auf 3 At. des Elementes 4 At. Sauerstoff), **Superoxyde** oder **Peroxyde** (geben leicht einen Teil ihres Sauerstoffs ab) und **säurebildende Oxyde** oder **Säureanhydride** bezeichnet, z. B.:

MnO,	Manganoxydul,	MnO^2,	Mangansuperoxyd,
Mn^2O^3,	Manganoxyd (Sesquioxyd),	MnO^3,	Mangansäureanhydrid,
Mn^3O^4,	Manganoxydoxydul,	Mn^2O^7,	Übermangansäureanhydrid.

Nach ihrem chemischen Charakter zerfallen die Oxyde in **basenbildende Oxyde**, **säurebildende Oxyde** und **indifferente Oxyde**. Als basenbildende Oxyde fungieren besonders die Sauerstoffverbindungen der Metalle; sie besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasser direkt oder indirekt zu Hydroxyden zu verbinden, welche den Charakter einer Base tragen. Als säurebildende Oxyde bezeichnet man Sauerstoffverbindungen, welche sich mit Wasser zu Säuren verbinden; es sind dies die meisten Oxyde der Metalloide. Die indifferenten Oxyde vermögen sich mit Wasser weder zu Basen noch zu Säuren zu vereinigen, z. B. Stickstoffoxydul, N^2O, Stickstoffoxyd, NO, usw.

Basenbildende Oxyde.		Hydroxyde.	
MnO,	Manganoxydul,	$Mn(OH)^2$,	Manganhydroxydul,
Mn^2O^3,	Manganoxyd.	$Mn^2(OH)^6$,	Manganhydroxyd.
Säurebildende Oxyde.		**Säuren.**	
MnO^3,	Mangansäureanhydrid,	H^2MnO^4,	Mangansäure,
Mn^2O^7,	Übermangansäureanhydrid.	$HMnO^4$,	Übermangansäure.

Die Grenze zwischen basenbildenden und säurebildenden Oxyden ist in manchen Fällen keine scharfe, da es Sauerstoffverbindungen gibt, die sich mit Wasser zu Hydroxyden vereinigen, welche gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und einer schwachen Säure tragen, z. B.: Antimonoxyd, Sb^2O^3, Zinnoxyd, SnO^2, Aluminiumoxyd, Al^2O^3, usw.

Wird einem sauerstoffhaltigen Stoffe der Sauerstoff ganz oder teilweise entzogen, so bezeichnet man einen derartigen Vorgang als **Desoxydation** oder **Reduktion** (vgl. Anmerkung S. 130).

Die Vereinigung der Stoffe mit Sauerstoff ist in vielen Fällen von Licht- und Wärmeentwickelung — Feuererscheinung — begleitet, und wird dieselbe dann als **feurige Oxydation** oder **Verbrennung** bezeichnet. Stoffe, welche diese Eigenschaften besitzen, heißen **brennbare**. Es ist also das, was wir im gewöhnlichen Leben als **Verbrennung** zu bezeichnen pflegen, nichts anderes, als die Vereinigung des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs mit dem brennbaren Stoffe unter Licht- und Wärmeentwickelung. Bei einer derartigen Verbrennung muß eine Zunahme an Gewicht stattfinden, indem das Verbrennungsprodukt gleich sein muß der Summe der Gewichte des verbrannten Stoffes und des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs.

Diese Theorie der Verbrennungserscheinungen, deren Begründung das Verdienst **Lavoisiers** (1782) ist, steht im direkten Widerspruche mit der früheren, von **Becher** (1635 bis 1682) und **Stahl** (1660 bis 1734) aufgestellten **Phlogistontheorie**, nach welcher jeder Stoff aus unverbrenn-

licher Substanz und aus sogenanntem Phlogiston, einer hypothetischen Materie, bestehen sollte. Verbrannte der betreffende Stoff, so entwich das Phlogiston, und der unverbrennbare Anteil blieb als Asche zurück. Während also tatsächlich durch die Verbrennung eine Gewichtszunahme stattfindet, sollte nach der phlogistischen Theorie eine Verminderung an Gewicht durch das entweichende Phlogiston herbeigeführt werden.

Nur wenige Stoffe verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung (selbstentzündliche, z. B. Phosphorwasserstoff), die Mehrzahl derselben bedarf, um sich zu entzünden, einer Erwärmung bis zu einem gewissen Grade. Der Grad dieser Erhitzung — die Entzündungstemperatur — ist bei den verschiedenen Stoffen ein sehr ungleicher. So bedarf der Phosphor nur einer Erwärmung auf 50 bis 60°, um sich zu entzünden, der Schwefel dagegen einer solchen bis über 300° usw. Ist ein Stoff einmal entzündet, so brennt er so lange fort, als die Sauerstoffzufuhr aus der Luft eine genügende ist, die Temperatur desselben nicht unter die der Entzündungstemperatur herabsinkt und er an sich Material zur Verbrennung liefert. Fällt einer dieser, zu dem Weiterbrennen erforderlichen Faktoren weg, so erlischt der brennende Stoff. Die Temperatur, welche infolge der Verbrennung entsteht, bezeichnet man als die Verbrennungstemperatur. Auch sie ist für die verschiedenen brennbaren Stoffe eine sehr verschiedene.

Mit bei weitem größerer Lebhaftigkeit und unter Erzeugung der intensivsten Hitzegrade verbrennen die Stoffe in reinem Sauerstoffgas [1]), eine Erscheinung, die darin eine Erklärung findet, daß in der Atmosphäre sich Sauerstoff, gemengt mit dem vierfachen Volumen eines indifferenten Gases, dem Stickstoff, findet, mithin die Einwirkung des die Verbrennung bedingenden Elementes eine ungleich schwächere und langsamere sein muß.

Die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung eines Stoffes auftritt, mag dieselbe rasch oder langsam, in Luft oder in Sauerstoff erfolgen, ist stets eine konstante. Die Menge derselben, die Verbrennungswärme, pflegt nach Wärmeeinheiten, Kalorien (s. S. 28), bemessen zu werden. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs beträgt z. B. 8080, die des Wasserstoffs 34 462 Wärmeeinheiten, da die Wärme, welche sich bei der Verbrennung von 1 kg des ersteren entwickelt, imstande ist, 8080 kg Wasser von 0° auf + 1° C zu erhitzen, und die Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff frei wird, 34 462 kg Wasser von 0° auf + 1° zu erwärmen vermag.

Im weiteren Sinne lassen sich die Verbrennungserscheinungen auch definieren als chemische Verbindungen zweier Stoffe

---

[1]) Nach Traube und nach Baker finden diese Erscheinungen nur in feuchtem Sauerstoffgas statt; in vollkommen trockenem Sauerstoffgas soll Kohle, Schwefel, Phosphor usw. nahezu unverbrennlich sein. Ob diese Erscheinung auf eine durch das Wasser bedingte Ionisierung oder auf eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen ist, ist zweifelhaft.

überhaupt unter Licht- und Wärmeentwickelung. Denn nicht allein der Sauerstoff besitzt die Fähigkeit, derartige Erscheinungen — Verbrennung im engeren Sinne — hervorzurufen, sondern es vereinigen sich auch andere Elemente, z. B.: Chlor und Zinn oder Antimon, Eisen und Schwefel usw., in ganz analoger Weise unter Entwickelung von Licht und Wärme.

Auf die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs ist ferner eine Reihe von Prozessen zurückzuführen, die wir täglich an uns und um uns beobachten, wie z. B. der Prozeß der Atmung des menschlichen und tierischen Organismus, der Fäulnis, der Verwesung usw. (siehe 2. organ. Teil).

Der Atmungs- oder Respirationsprozeß des tierischen Organismus besteht im wesentlichen in einer Aufnahme sauerstoffreicher und einer Abgabe sauerstoffarmer, aber dafür entsprechend kohlensäurereicherer Luft. Der so von dem Organismus zurückgehaltene Sauerstoff findet, unter katalytischer Mitwirkung der in dem Organismus vorhandenen Eisen- und Mangansalze, sowie von organischen Oxydationsfermenten (Oxydasen), Verwendung zu einer Reihe von Oxydationsprozessen (Autoxydationen, s. S. 130), welche in dem normalen Stoffwechsel und der dadurch erzeugten tierischen Wärme einen Ausdruck finden. Die Existenz des Tieres und der Pflanze ist somit an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft (Lebensluft), da mit dem Fehlen desselben die chemischen Prozesse der Oxydation einen Stillstand erleiden, die Quelle aller inneren und äußeren Leistungen des Organismus versiegt.

Einzelne Stoffe nehmen, wenn sie fein verteilt sind, den Sauerstoff mit einer solchen Begierde auf, daß sie sich bis zur Entzündungstemperatur erhitzen und sich so selbst entzünden. Derartige Stoffe bezeichnet man als Pyrophore. Zu diesen Stoffen zählt z. B. das fein verteilte Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reduzierte Eisen, mit Öl durchzogene Wolle oder Baumwolle, feuchtes Holz oder Steinkohle, feuchtes Heu usw.

Erkennung. Zur Erkennung des Sauerstoffs dient seine Eigenschaft, die Verbrennung anderer Stoffe zu unterhalten und zu beschleunigen; ein glimmendes Holzspänchen entzündet sich und brennt mit stark leuchtender Flamme. In Gasgemischen kennzeichnet sich der Sauerstoff dadurch, daß er von alkalisch gemachter Pyrogallussäurelösung (1 : 5) absorbiert und diese Lösung hierdurch rotbraun bis braunschwarz gefärbt wird. Geringe Mengen von Sauerstoff lassen sich in Gasgemischen oder in Wasser auch sehr scharf durch reduzierte Indigkarminlösung [1]) nachweisen. Bringt man eine derartige, vollständig entfärbte Lösung in ein sauerstoffhaltiges Gas oder Wasser, welches über Quecksilber abgesperrt ist, so färbt sie sich sofort blau.

---

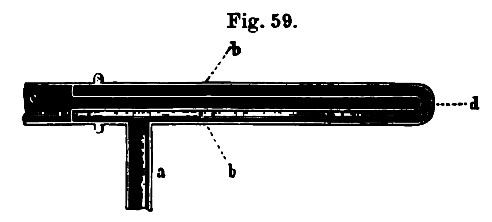
[1]) Eine wässerige, durch Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung alkalisch gemachte Traubenzuckerlösung (1 : 10), welche durch Indigkarminlösung blau gefärbt ist, wird in einem enghalsigen Kolben so lange auf 60 bis 70° C erwärmt, bis die Blaufärbung vollständig verschwunden ist.

Über die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft und im Wasser s. dort. Im gebundenen Zustande, z. B. in den meisten Metalloxyden, läßt sich der Sauerstoff dadurch nachweisen und bestimmen, daß man über eine gewogene Menge des betreffenden Stoffes in glühendem Zustande trockenes Wasserstoffgas leitet, das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumapparat auffängt und zur Wägung bringt.

Anwendung. Die medizinische Anwendung des Sauerstoffs beschränkt sich auf ein direktes Einatmen des reinen Gases und auf den Gebrauch einer unter Anwendung von Druck bereiteten Lösung desselben in Wasser — Sauerstoffwasser, *Aqua oxygenata*. Bei weitem ausgedehnter ist dagegen die technische Verwendung des Sauerstoffs zur Erzielung intensiver Heiz- und Lichteffekte vermöge des Devilleschen Leuchtgasgebläses (s. Platin) und des Knallgasgebläses.

Zur Erzeugung der Knallgasflamme, unter Vermeidung von Explosionen, ist es erforderlich, daß die Bestandteile des Knallgases (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) sich erst unmittelbar vor der gemeinsamen Ausströmungsöffnung mischen. Dies wird bewerkstelligt, indem man die Gase aus getrennten Gasometern in den Daniellschen Hahn (Fig. 59 zeigt den Durchschnitt) einströmen läßt. Durch das Ansatzrohr *a* tritt der Wasserstoff in das weitere Rohr *b* ein und kann an der Spitze entzündet werden; läßt man nun von *c* her durch das in der Mitte von *b* befindliche engere Rohr *d* den Sauerstoff in die Wasserstoffflamme einströmen, so verkleinert sich dieselbe sofort, und zwar unter so bedeutender Erhöhung der Verbrennungstemperatur, daß sogar Platin mit Leichtigkeit darin geschmolzen wird.

Fig. 59.



Läßt man die Knallgasflamme auf ein zugespitztes Stück Kreide wirken, so wird dasselbe zur Weißglut erhitzt und verbreitet ein dem Auge unerträgliches, blendend weißes Licht, welches früher als Drummondsches Kalklicht zu Beleuchtungszwecken Verwendung fand. An Stelle der Kreidestifte wendete man auch Stifte von reinem Ätzkalk (aus Marmor dargestellt) oder von Magnesia oder Zirkonerde an.

II. Aktiver Sauerstoff, Ozon.

Atomgewicht: 16, Molekulargewicht: 48.

Geschichtliches. Das Ozon wurde zuerst von Schönbein (1840) als die Ursache des eigentümlichen Geruches erkannt, welcher bei dem Durchschlagen der elektrischen Funken durch Luft oder Sauerstoff auftritt: seine Eigenschaften wurden von Schönbein, de la Rive, Marignac, Williamson, Soret, Engler und Nasse, Ladenburg, sowie anderen näher untersucht.

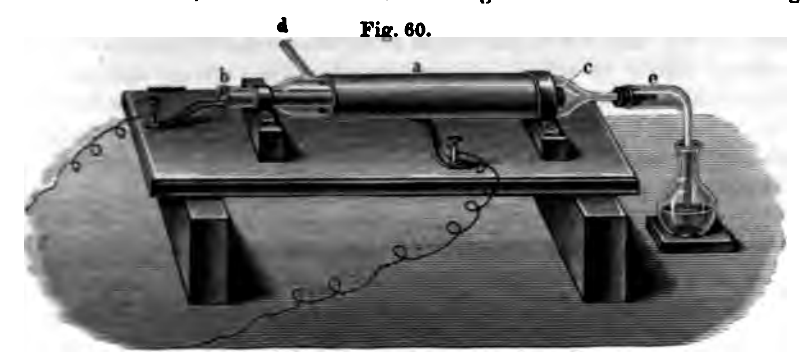
Vorkommen. In kleinen, sehr schwankenden Quantitäten scheint sich das Ozon in der Luft, namentlich nach Gewittern, in Begleitung von Wasserstoffsuperoxyd zu finden.

Darstellung. Im reinen Zustande wird das Ozon erhalten, wenn Sauerstoff unter sehr stark vermindertem Druck, gekühlt durch flüssige Luft, der Einwirkung elektrischer Entladung ausgesetzt wird (Goldstein). Dasselbe resultiert hierbei als tief blaue, eigentümlich leuchtende Flüssigkeit. Gewöhnlich ist das Ozon gemischt mit größeren oder geringeren Mengen von gewöhnlichem Sauerstoff. Dasselbe bildet sich:

1. Bei dem Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft oder Sauerstoff, namentlich wenn reiner Sauerstoff in geeigneten Apparaten (Siemens' oder v. Babos Ozonisationsröhren) längere Zeit der Einwirkung stark gespannter Elektrizität ohne Funkenbildung, der sogenannten dunkeln elektrischen Entladung, ausgesetzt wird.

Das Siemenssche Ozonisationsrohr (Fig. 60) besteht aus einem etwa 1,8 cm weiten und etwa 30 cm langen Glasrohre (*a*), welches außen in einer Länge von etwa 20 cm mit Stanniol belegt ist. In dieses Rohr ist bei *b* ein etwa 1 cm weites, innen mit Stanniol belegtes zweites Glasrohr derartig

Fig. 60.



eingeschmolzen, daß zwischen beiden Röhren ein Zwischenraum bleibt, in welchem das bei *d* eintretende, getrocknete Sauerstoffgas zirkulieren kann. Die beiden Stanniolbelege werden alsdann mit einem kräftigen Ruhmkorffschen Apparat in Verbindung gebracht. Der ozonisierte Sauerstoff entweicht bei *e*.

2. Bei der Aufbewahrung von Phosphor in feuchter Luft (neben Wasserstoffsuperoxyd) — Schönbein —; hierbei werden gleiche Mengen von Sauerstoff zur Oxydation des Phosphors und zur Bildung von Ozon verbraucht.

3. Überall da, wo Sauerstoff bei niederer Temperatur gebildet wird, z. B. bei dem Übergießen von Kaliumdichromat oder von Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure, bei der Zerlegung von Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure, bei der Elektrolyse des schwefelsäurehaltigen Wassers usw.

4. Bei dem raschen Verbrennen des Wasserstoffs, sowie bei den meisten anderen Verbrennungen in Luft oder Sauerstoff (Böttger, Löw u. a.).

5. Bei der Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* (Palladiumwasserstoff) auf Sauerstoff (neben Wasserstoffsuperoxyd). Hoppe-Seyler.

6. Bei der Verdunstung des Wassers aus Salzlösungen; daher das Vorkommen geringer Mengen von Ozon in der Seeluft, in der Nähe der Gradierwerke usw. (Gorup-Besanez).

7. Bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen oder von Radiumstrahlen auf Sauerstoff (R. Schenck).

Durch Schütteln von Luft oder Sauerstoff mit Terpentinöl oder anderen terpenreichen ätherischen Ölen werden, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, leicht zersetzbare Terpensuperoxyde gebildet (Engler, Weiß-

berg). Kommen jene Öle in diesem Zustande mit anderen leicht oxydierbaren Stoffen in Berührung, so geben diese Terpensuperoxyde Sauerstoff im ozonisierten Zustande an dieselben ab und rufen dadurch die für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor. Ähnlich wie die ätherischen Öle wirken fein verteilte edle Metalle, z. B. das Gold, das Platin (vgl. S. 58). Die ätherischen Öle und andere organische Stoffe, welche die Fähigkeit besitzen, Sauerstoff zu übertragen, bezeichnete man früher als Ozonträger, da dieselben sich scheinbar unter geeigneten Bedingungen mit Sauerstoff beladen, denselben hierdurch ozonisieren, ohne sich damit, wie man irrtümlich annahm, zu verbinden.

Eigenschaften. Das Ozon ist ein farbloses, in dicker Schicht bläulich gefärbtes[1]) Gas von eigentümlichem, phosphorartigem Geruch, welches im ganz verdünnten Zustande erfrischend, im weniger verdünnten, namentlich bei längerem Einatmen, stark reizend auf die Respirationsorgane wirkt. Von dem gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet sich das Ozon ferner durch seine energische Oxydationswirkung, vermöge deren es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf alle mit Sauerstoff verbindbaren Stoffe einwirkt und dieselben in die höchsten Oxydationsstufen überführt. So wird z. B. Phosphor zu Phosphorpentoxyd; Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure; Schwefelblei zu Bleisulfat; Manganoxydul zu Mangansuperoxyd; Ammoniak zu Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat und Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Metalle, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert werden, wie Silber, Quecksilber, überziehen sich in einer feuchten Ozonatmosphäre mit einer Superoxyd- bzw. Oxydschicht. Manganoxydulsalze werden in Mangansuperoxyd verwandelt; Manganchlorürpapier wird daher gebräunt. Pflanzenfarben — Lackmus, Indigo — werden gebleicht; Miasmen und Fäulniskeime zerstört; alkoholische Guajakharzlösung durch Oxydation gebläut, sowie Jodkaliumlösung in Kaliumhydroxyd und freies Jod zerlegt:

O^3	+	2KJ	+	H^2O	=	O^2	+	2KOH	+	J^2
Ozon		Jodkalium		Wasser		Sauerstoff		Kaliumhydroxyd		Jod.

Rotes, stärkefreies Lackmuspapier, mit Jodkaliumlösung befeuchtet, wird daher durch Ozon infolge der Bildung von Kaliumhydroxyd gebläut: zum Unterschiede von Chlor, Eisenchlorid und salpetriger Säure, welche Jodkaliumstärkekleister ebenfalls bläuen, jedoch keine alkalische Reaktion verursachen. Jodkaliumlösung, der eine kleine Menge Rosolsäurelösung zugefügt ist, wird gerötet; auch Phenolphtaleïnlösung wird unter diesen Bedingungen vorübergehend rot gefärbt. Das

---

[1]) Hautefeuille und Chappuis beobachteten (1880), daß, wenn man den bei — 23° ozonisierten Sauerstoff mit viel Kohlensäureanhydrid mischt und alsdann das Gas verdichtet, eine blaue Flüssigkeit resultiert, auf der sich ein blau gefärbtes Gas befindet. Befreit man diese Flüssigkeit etwas von dem darauf lastenden Drucke und komprimiert sie hierauf sofort wieder, so zeigt sich abermals eine tief blaue Flüssigkeit. Das flüssige Ozon dürfte somit ein tief blau gefärbtes Liquidum sein. Der Siedepunkt des flüssigen Ozons liegt nach Olszewski annähernd bei —106° C, nach Ladenburg bei — 125° C. Das flüssige Ozon ist sehr explosibel.

Verhalten des Ozons gegen Jodkaliumstärkekleister dient zum qualitativen Nachweis desselben in der Atmosphäre; zu diesem Zwecke setzt man der Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister zu, bestreicht mit dieser Mischung Papierstreifen und setzt dieselben einige Zeit, vor Licht geschützt, der Luft aus. Aus der stärkeren oder schwächeren Blaufärbung, die sich nach längerer oder kürzerer Zeit auf dem Papier (durch Bildung blauer Jodstärke) bemerkbar macht, läßt sich dann annähernd ein Schluß auf die vorhandene Ozonmenge ziehen (Ozonometer). Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß auch das Wasserstoffsuperoxyd, welches ebenfalls in kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommt, die gleiche Reaktion, wenn auch weniger schnell, hervorruft.

Auch aus der stärkeren oder schwächeren Braunfärbung, welche mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier erleidet — Bildung von Thalliumoxyd — kann man annähernd die Menge des vorhandenen Ozons ermitteln. Chlor oder salpetrige Säure zeigen eine derartige Einwirkung auf Thalliumoxydullösung nicht (Unterschied der Ozonwirkung), wohl aber, wenn auch langsamer, das Wasserstoffsuperoxyd. Auf blankes Silberblech, welches von feuchtem Ozon, unter Bildung von Silbersuperoxyd, geschwärzt wird, wirkt dagegen Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Chromsäureanhydrid (fest oder in konzentrierter Lösung) verändert Ozon nicht, zersetzt aber Wasserstoffsuperoxyd. Das Ozon gehört zur Gruppe der radioaktiven Substanzen.

Als ein höchst empfindliches Reagens auf Ozon oder auf Stoffe, welche aktiven Sauerstoff zu entwickeln (z. B. H^2O^2) oder Sauerstoff zu aktivieren imstande sind (z. B. Platinschwamm), empfiehlt C. Wurster das Tetramethyl-Paraphenylendiamin: $C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2\\N(CH^3)^2\end{cases}$ (s. II. organ. Teil), bezüglich Papiere, welche hiermit imprägniert sind. Letztere Verbindung geht durch Ozon, sowie durch alle Oxydationsmittel in neutraler und in essigsaurer Lösung in einen intensiv blauen Farbstoff über, der durch weitere Oxydation rotviolett, rot und schließlich farblos wird. Gewöhnlicher atmosphärischer Sauerstoff wirkt nicht in dieser Weise. Wurster konnte hierdurch aktiven Sauerstoff in der Luft, in der Nähe von Flammen, in Pflanzensäften, auf der menschlichen Haut usw. nachweisen.

Papier, welches mit einer gesättigten Lösung von Tetramethyl-Diamidodiphenylmethan: $CH^2\begin{cases}C^6H^4.N(CH^3)^2\\C^6H^4.N(CH^3)^2\end{cases}$ (Para), in Methylalkohol imprägniert ist, wird durch Ozon violett, durch NO^2 strohgelb, durch Cl und Br tiefblau, durch Wasserstoffsuperoxyd gar nicht gefärbt (C. Arnold, C. Mentzel).

Bei längerer Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung wird neben Jod auch etwas KJO, KJO^3 und KJO^4 gebildet. Auch Bromkaliumlösung wird durch Ozon allmählich unter Abscheidung von Brom zersetzt. Bei der Einwirkung von Ozon auf festes Ätzkali oder auf stark abgekühlte Kalilauge von 40 Proz. wird gelbbraunes, leicht zersetzliches ozonsaures Kalium (K^2O^4?) gebildet.

Die energischen Oxydationswirkungen des Ozons finden eine Erklärung in der chemischen Natur desselben. Setzt man ein abgeschlossenes Volum Sauerstoff längere Zeit der dunkeln elektrischen Entladung

aus, so tritt eine Volumverminderung ein, welche vollständig wieder verschwindet, sobald das gebildete Ozon durch Erwärmung in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird.

Es geht hieraus hervor, daß bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff eine Verdichtung von Sauerstoffmolekülen stattfinden muß, und zwar beträgt diese Kontraktion, wie genaue Versuche gezeigt haben, genau ein Drittel von dem Volum Sauerstoff, welches in Ozon verwandelt wird. 3 Vol. Sauerstoff liefern somit 2 Vol. Ozon, oder, da nach dem Avogadroschen Gesetz gleiche Volume gasförmiger Stoffe eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten, müssen 3 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Ozon geben.

Ist das spezifische Gewicht des Sauerstoffs 1,1052 (Luft = 1) oder 15,88 (H = 1), so muß naturgemäß das des Ozons 1,6578 (Luft = 1), bzw. 23,82 (H = 1) betragen, das Molekulargewicht also $= 2 \times 23{,}82 = 47{,}64$ sein, wie von Ladenburg auch experimentell ermittelt ist. Sind ferner in dem Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs zwei Atome vorhanden, so ist das Ozon als dreiatomiger Sauerstoff zu charakterisieren und die atomistische Molekularstruktur beider Sauerstoffmodifikationen die folgende:

O=O	O / \\ O—O
Sauerstoff	Ozon.

Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon dürfte daher nach der Gleichung $3\,O^2 = 2\,O^3$ vor sich gehen.

Bei der Bildung des Ozons, besonders unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, dürfte zunächst eine Spaltung von Sauerstoffmolekülen: O^2, in Sauerstoffatome: O, stattfinden, welche sich dann mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozonmolekülen: O^3, vereinigen. Dieser Vorgang ist ein endothermischer (s. S. 61), da hierbei durch Wärmebindung eine Aufnahme von Energie erfolgt. Die Beständigkeit des Ozons ist infolgedessen eine geringe. Schon bei längerer Berührung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, momentan durch Erhitzen auf etwa 300°, erfolgt die Rückverwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff. Bei diesem Übergange erhält das Ozon Leitfähigkeit für Elektrizität. Es muß somit bei den abgespaltenen, in dem Ozon nur labil gebundenen Sauerstoffatomen, wenigstens zum Teil, eine Ionisierung eingetreten sein. Auf dieser leichten, durch Gegenwart oxydabler Stoffe geförderten Spaltung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff und derartige aktive Sauerstoffatome beruht die energische Oxydationswirkung desselben.

Erkennung. Das Ozon kennzeichnet sich durch den Geruch durch das Verhalten gegen Jodkaliumstärkekleister, gegen Thalliumoxydullösung und besonders gegen blankes Silber (s. oben).

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons leitet man ein abgemessenes Volum des ozonhaltigen Gases mittels eines Aspirators durch neutrale Jodkaliumlösung, welche sich in einem Liebigschen Kugelapparate

findet, säuert alsdann die Lösung mit Schwefelsäure an und ermittelt schließlich das freigemachte Jod durch Titration mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. dort). 254 g Jod entsprechen 48 g Ozon.

Anwendung. Die arzneiliche Anwendung des Ozons ist sehr gering. Technisch findet das auf elektrischem Wege aus Luft hergestellte Ozon Benutzung, um Trinkwasser keimfrei zu machen (1,5 bis 2 g Ozon pro Cubikmeter Wasser sollen hierzu genügen). Auch zum Bleichen von Garn, Dextrin usw., zum Verdicken von Leinöl, sowie als Oxydationsmittel überhaupt ist Ozon empfohlen.

Ozonwasser. Eine sehr verdünnte, wenig haltbare Lösung von Ozon ist in Gestalt von sogenanntem Ozonwasser zeitweilig zur arzneilichen Verwendung gekommen. 1 Liter Wasser löst nach Carius bei 18° C im Maximum 8,81 ccm = 0,0189 g Ozon, welche Menge jedoch nach dreitägiger Aufbewahrung bis auf die Hälfte, nach 15 Tagen bis auf Spuren von Ozon reduziert ist, ohne daß dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nach den Versuchen von Mailfert ist die Löslichkeit des Ozons in Wasser allerdings eine beträchtlichere, indem das Wasser bei 760 mm Druck bei 0° $^2/_3$, bei 12° C $^1/_2$ seines Volumens an Ozon löst.

Bei der Darstellung des Ozons oder des Ozonwassers sind Kautschukschläuche und Kautschukstopfen zu vermeiden, da dieselben zerstört werden, das zum Einleiten des ozonisierten Sauerstoffs in Wasser dienende Rohr ist daher mit Hilfe eines Korkstopfens mit dem Ozonapparat zu verbinden (s. Fig. 60, S. 135).

Das früher als eine dritte Modifikation des Sauerstoffs betrachtete Antozon hat sich als gewöhnlicher Sauerstoff, dem etwas Wasserstoffperoxyd beigemengt war, herausgestellt.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

H^2O	H^2O^2
Wasser	Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser: H^2O.

Molekulargewicht: 18 (*17,88 H = 1; 18,016 O = 16*).

(In 100 Tln., **H**: 11,19, **O**: 88,81.)

Geschichtliches. Das Wasser wurde für einen einfachen Körper, ein Element, gehalten, bis Cavendish 1780 beobachtete, daß dasselbe das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist, und Watt hieraus die Zusammengesetztheit des Wassers folgerte. 1783 wies Lavoisier sodann qualitativ und quantitativ die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff nach; die volumetrischen Beziehungen, d. h. daß in demselben 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigt sind, lehrten erst Gay-Lussac und Humboldt (1778 bis 1850) im Jahre 1805 kennen. Die gewichtliche Zusammensetzung des Wassers ist von E. W. Morley (1895) mit großer Genauigkeit ermittelt: 2 Tle. H auf 15,88 Tle. O.

Vorkommen. Das Wasser findet sich in den drei Aggregatzuständen in der Natur in ungeheuren Mengen; fest als Eis und Schnee, flüssig als Meer-, Fluß- und Quellwasser; dampfförmig als Wasserdampf

in der Atmosphäre. Dasselbe ist ferner ein wichtiger Bestandteil aller pflanzlichen und tierischen Organismen, sowie mancher Gesteine.

Dieses natürlich vorkommende Wasser ist jedoch kein chemisch reiner Stoff, sondern ist als eine Auflösung größerer oder geringerer Mengen von festen und gasförmigen Bestandteilen in Wasser zu betrachten.

Reindarstellung. Um reines Wasser darzustellen, wird das natürlich vorkommende in geeigneter Weise der Destillation unterworfen (siehe *Aqua destillata*). Dasselbe wird weiter erhalten durch direkte, von starker Wärmeentwickelung begleitete Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit Hilfe von fein verteiltem Platin oder des elektrischen Funkens, sowie als Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Stoffe. Wasser entsteht ferner bei Einwirkung von Wasserstoff auf erhitzte Metalloxyde und auf Verbindungen, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, sowie bei den meisten chemischen Prozessen.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche in kleinen Mengen farblos erscheint, in größeren Mengen jedoch eine blaue Farbe besitzt[1]). Dasselbe siedet unter Normaldruck von 760 mm bei 100° C = 80° R = 212° F und erstarrt bei 0° zu Eis. Wird der Druck vermindert, so erniedrigt sich, wird der Druck dagegen vermehrt, so erhöht sich der Siedepunkt (vgl. S. 24). Unter einem Druck von zwei Atmosphären siedet daher das Wasser bei 121,5° C, unter drei Atmosphären Druck bei 134° C, unter vier Atmosphären Druck bei 144° C, unter 10 Atmosphären Druck bei 180° C. Durch sehr starken Druck wird der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt. Nach Mousson schmilzt Eis unter einem Druck von 13000 Atmosphären schon bei — 18° C. Bei + 0,0078° C und 4,6 mm Druck können Eis, Wasser und Wasserdampf nebeneinander existieren[2]).

[1]) Die verschiedene Färbung der naturellen Wässer wird, abgesehen von den darin suspendierten Stoffen, nach W. Spring durch das Verhältnis der darin gelösten Kohlensäure zu dem in Lösung befindlichen Calciumcarbonat bedingt. Im „grünen" Rheine kommen auf 1356 Tle. $CaCO^3$ 76 Tle. CO^2; in der „blauen Rhone" auf 786 Tle. $CaCO^3$ 79,5 Tle. CO^2.

[2]) Einen derartigen Gleichgewichtszustand, in welchem die einzelnen Bestandteile sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden und infolgedessen ein ungleichartiges System bilden, bezeichnet man als heterogen oder inhomogen. Homogenes Gleichgewicht ist dagegen bei solchen Systemen (d. h. bei einer Anzahl von Stoffen, die an einem Vorgange beteiligt sind) vorhanden, welche in allen ihren Teilen physikalisch gleichartig sind, bei denen also alle Bestandteile fest, flüssig oder gasförmig sind. Die in sich gleichartigen, voneinander jedoch durch ihre Eigenschaften, Dichte usw. verschiedenen Teile eines heterogenen Systems bezeichnet man als die „Phasen" desselben. Die Phasen eines Systems können sowohl physikalische Gemenge, als auch chemische Verbindungen sein. Eis, flüssiges Wasser und Wasserdämpfe sind die drei Phasen des Wassers. Ebenso zeigt eine gesättigte, noch überschüssiges Chlornatrium enthaltende wässerige Kochsalzlösung drei Phasen: eine feste, das ungelöste Salz; eine flüssige, die Salzlösung, und eine gasförmige, den über der Salzlösung befindlichen Wasserdampf.

Der Bestand eines aus verschiedenen Phasen gebildeten heterogenen Gleichgewichtes hängt ab von der chemischen Zusammensetzung der Phasen, der Temperatur und dem Druck. Diese Bedingungen lassen sich unter Umständen ändern, ohne daß

Das Wasser kristallisiert in Formen des hexagonalen Systems; es ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Dem flüssigen Wasser soll nach Thomson und nach Raoult die Formel H^4O^2 und nur dem dampfförmigen die Formel H^2O zukommen.

Wird Wasser von + 100° abgekühlt, so erleidet es in dem Maße, wie sich die Temperatur erniedrigt, eine Volumverminderung, bis dasselbe bei + 4° C (3,945°) seine größte Dichtigkeit erlangt. Wird das Wasser noch weiter abgekühlt, so dehnt es sich wieder aus, bis es 0° erreicht und dann gefriert. Wird umgekehrt Wasser von 0° auf + 4° C erwärmt, so findet eine Verminderung des Volums statt, bis es bei einer Temperatur von + 4° C seine größte Dichtigkeit erreicht, um darüber hinaus dann sich gleichmäßig auszudehnen und sich schließlich bei 100° in Dampf zu verwandeln. Bei dem Übergange des Wassers von 0° in Eis findet eine bedeutende Volumvermehrung statt, so daß 100 Vol. Wasser von 0° 109,082 Vol. Eis von derselben Temperatur liefern. Das spezifische Gewicht des Eises beträgt daher 0,91674 (Wasser von 0° = 1). Diese Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung durch Wärme bedingt einesteils, daß das Eis einen größeren Raum einnimmt als das Wasser von 0° und von + 4° C und daher als spezifisch leichterer Stoff auf Wasser von + 4° C schwimmt; anderenteils, daß mit Wasser vollständig gefüllte Gefäße beim Gefrieren zersprengt werden, und zwar mit einer Kraft, welche ausreichend ist, um große Felsmassen auseinander zu treiben und zu zerstückeln. Diese scheinbar geringfügige Anomalie spielt ferner eine wichtige Rolle in dem Haushalte der Natur, da ohne dieselbe Europa ebenso unbewohnbar sein würde wie die äußersten Polarregionen. Werden unsere Gewässer im Winter abgekühlt, so sinken die erkalteten und hierdurch spezifisch schwerer gewordenen Wasserschichten zu Boden, während das weniger abgekühlte, spezifisch leichtere Wasser an die Oberfläche tritt; dieser Austausch vollzieht sich so lange, bis allmählich die Gesamttemperatur auf + 4° herabgesunken ist. Erfolgt jetzt eine weitere Abkühlung, so erleidet das unter + 4° C abgekühlte Wasser wieder eine Ausdehnung, es wird spezifisch leichter, bleibt also an der Oberfläche, bis es dann bei 0° erstarrt. Es kann sich somit die Eisbildung nur an der Oberfläche vollziehen, während unter dieser schlecht leitenden Eisdecke das

---

der Bestand des Gleichgewichtes gestört wird. Die Möglichkeit, eine dieser Bedingungen nach freiem Ermessen in dieser Richtung zu ändern, nennt man eine „Freiheit" des Systems. Die Zahl der Freiheiten nimmt in dem Maße ab, wie die Zahl der Phasen zunimmt. Nach Gibbs ist Gleichgewicht vorhanden, wenn die Summe der Phasen (Ph) und Freiheiten (F) eines Systems 2 mehr beträgt als die der Bestandteile (B), Phasenregel:

$$Ph + F = B + 2 \quad \text{oder} \quad Ph = B + 2 - F \quad \text{oder} \quad F = B + 2 - Ph.$$

Das aus einem Stoffe bestehende System Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf hat keine Freiheit (1 + 2 — 3 = 0), das System Chlornatrium, Chlornatriumlösung, Wasserdampf, welches aus zwei Stoffen, Chlornatrium und Wasser, besteht, hat eine Freiheit (2 + 2 — 3 = 1). Vgl. auch Chlorhydrat.

Wasser noch eine Temperatur von + 4° C hat. Würde dagegen die Dichte des Wassers von + 4° C bis 0° ebenfalls gleichmäßig zunehmen, so würde auch die ganze Wassermenge gleichmäßig bis zum Gefrierpunkte abgekühlt werden, um dann bei 0° bis auf den letzten Tropfen zu einer Eismasse zu erstarren, welche unsere Sommerwärme nicht entfernt imstande wäre aufzutauen.

Bei vorsichtiger, vollkommen ruhiger Abkühlung kann die Temperatur des Wassers bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigt werden, ohne daß ein Gefrieren eintritt. Die geringste Erschütterung reicht dann jedoch aus, um die Masse zum plötzlichen Erstarren zu bringen. Lösungen von Salzen gefrieren erst bei Temperaturen unter 0°; dieselben haben auch ein anderes Maximum der Dichtigkeit als gewöhnliches Wasser.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Wassers ist bei + 4° C = 1 (Einheit für Flüssigkeiten), das des dampfförmigen = 0,6234 (Luft = 1) oder = 8,94 (H = 1). Ein Liter Wasserdampf (auf 0° und 760 mm Druck reduziert) wiegt 0,8064 g. Bei 100° C und 760 mm Druck wiegt 1 Liter Wasserdampf 0,590 g. 1 Vol. Wasser von 100° C liefert 1696 Vol. Dampf von derselben Temperatur. Die **Verdampfungswärme** des Wassers beträgt bei 100° C 536,4 Kalorien, d. h. zur Überführung von 1 kg Wasser von 100° in Dampf von 100° wird eine Wärmemenge verbraucht, die 536,4 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag.

Volum und spezifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, Wasser von + 4° C = 1 (nach Kopp).

Temperatur	Volum	Spezifisches Gewicht	Temperatur	Volum	Spezifisches Gewicht
0°	1,000 12	0,999 877	17°	1,001 13	0,998 869
1	1,000 07	0,999 930	18	1,001 31	0,998 695
2	1,000 03	0,999 969	19	1,001 49	0,998 509
3	1,000 01	0,999 992	20	1,001 69	0,998 312
4	1,000 00	1,000 000	21	1,001 90	0,998 104
5	1,000 01	0,999 994	22	1,002 12	0,997 886
6	1,000 03	0,999 973	23	1,002 35	0,997 657
7	1,000 06	0,999 939	24	1,002 59	0,997 419
8	1,000 11	0,999 890	25	1,002 84	0,997 170
9	1,000 17	0,999 829	26	1,003 10	0,996 912
10	1,000 25	0,999 753	27	1,003 37	0,996 644
11	1,000 34	0,999 664	28	1,003 65	0,996 367
12	1,000 44	0,999 562	29	1,003 93	0,996 082
13	1,000 55	0,999 449	30	1,004 23	0,995 787
14	1,000 68	0,999 322	50	1,011 81	0,988 330
15	1,000 82	0,999 183	70	1,022 43	0,978 070
16	1,000 97	0,999 032	100	1,043 00	0,958 780

Das Wasser verwandelt sich jedoch nicht allein bei Siedehitze in Dampf, sondern es verdunstet von der Oberfläche aus auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Menge des hierbei sich bildenden Wasserdampfes ist eine um so größere, je höher die Temperatur, je niedriger der Druck, welcher auf dem verdunstenden Wasser lastet, und je geringer die Wasserdampfmenge ist, welche die Atmosphäre bereits aufgenommen hat. Selbst Eis erleidet eine Verdunstung. Der der Atmosphäre beigemengte Wasserdampf übt einen Druck auf seine Umgebung aus, den man als Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes bezeichnet. Die Größe dieses Druckes wird bemessen, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angibt, welche diesem Drucke das Gleichgewicht zu halten vermag. So beträgt die Tension des Wasserdampfes:

bei	— 20° C =	0,927 mm,	bei	+ 20° C =	17,391 mm,	
„	— 15 „ =	1,400 „	„	+ 25 „ =	23,550 „	
„	— 10 „ =	2,093 „	„	+ 30 „ =	31,548 „	
„	— 5 „ =	3,113 „	„	+ 40 „ =	54,906 „	
„	0 „ =	4,600 „	„	+ 60 „ =	148,791 „	
„	+ 5 „ =	6,534 „	„	+ 80 „ =	354,643 „	
„	+ 10 „ =	9,165 „	„	+ 90 „ =	525,450 „	
„	+ 15 „ =	12,699 „	„	+ 100 „ =	760,000 „	= 1 Atm.

In seinen chemischen Eigenschaften kennzeichnet sich das Wasser als ein indifferenter Stoff; es zeigt weder saure noch basische Eigenschaften, obschon es sich mit den basenbildenden Oxyden zu Basen, mit den säurebildenden Oxyden zu Säuren vereinigt. Durch die Einwirkung des galvanischen Stromes wird angesäuertes Wasser in 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zerlegt (s. S. 80); ersterer scheidet sich am negativen, letzterer am positiven Pole ab. Umgekehrt vereinigen sich auch 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, wie bereits früher erörtert ist, s. S. 80, durch Einwirkung des elektrischen Funkens unter starker Wärmeentwickelung zu 2 Vol. Wasserdampf.

Bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff wird viel Wärme abgegeben: bei der Vereinigung von 16 g O mit 2,02 g H zu 18,02 g Wasserdampf von 100° C 57,2 Kal. Bei dem Übergange dieser Menge Wasserdampf von 100° C in flüssiges Wasser von 100° werden weitere 9,6 Kal. abgegeben. Bei der Abkühlung dieser 18,02 g Wasser von 100° findet weitere Wärmeabgabe statt: für je 1° 0,01802 Kal., so daß bei der Bildung von 18,02 g Wasser von 15° C aus den Elementen 68,33 Kal. frei werden. Das Wasser ist infolgedessen eine sehr beständige Verbindung (vgl. S. 61).

Einige Metalle, wie Kalium und Natrium, zersetzen das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere Metalle, wie z. B. Eisen, bewirken erst bei hoher Temperatur eine analoge Zersetzung (vgl. S. 121). Bei 1200° C beginnt das Wasser sich zu dissoziieren, d. h. in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerfallen; diese Dissoziation nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei etwa 2500° C eine vollständige.

Wasser noch eine Temperatur von … …ngerer Menge zu
Dichte des Wassers von $+ 4^0$ C … als gebräuchlichstes
so würde auch die ganze W… …halten, wenn sie sich
punkte abgekühlt werde… …den, trotzdem sie voll-
zu einer Eismasse zu e… …zu denselben mit optischen
fernt imstande wäre … ein oder mehrere Moleküle
Bei vorsichtig… …sie beim Erhitzen, bisweilen
tur des Wassers … …atur, bei längerer Aufbewahrung
ohne daß ein C… …, zum Teil vielleicht nach Art der
dann jedoch s… …chemisch gebundenes Wasser
Lösungen v… …da die Kristallform der betreffenden
selben hab… …arbe derselben (z. B. Kupfersulfat). durch
liches W… …wird und dieselbe umgekehrt durch Ver-
Da… …verloren geht. So enthält z. B. das kri-
(Einhei… …sat (Soda) 62,93 Proz., das Natriumphosphat
oder … …er. Wird dasselbe diesen Salzen durch Erhitzen
Dru… …sie ihre Kristallform, sie zerfallen zu einem feinen
wie … …welche schon beim Verweilen an der Luft ihr Kristall-
1… …teilweise abgeben, bezeichnet man als **verwitternde**.

…tutionswasser bezeichnet man, entsprechend älterer An-
…noch diejenige Menge chemisch gebundenen Wassers
…welche die Konstitution derselben bedingt, durch dessen
…ung also eine tiefergehende Veränderung erleidet. Dem
…Verbindung kommt die Formel $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ zu, in demselben
…phosphat Kristallwasser enthalten, nach deren Austreibung das Salz nur
…Mol. Kristallform einbüßt, immerhin aber noch Natriumphosphat, Na^2HPO^4,
…Kristallform Je 2 Mol. des so resultierenden wasserfreien Salzes enthalten
…weicht. noch 1 Mol. Konstitutionswasser. Wird dieses der Verbindung durch
Glühen entzogen, so erleidet dieselbe eine tiefergehende Veränderung, eine
Änderung ihrer Konstitution, indem das Natriumphosphat in das Natriumsalz
einer anderen Säure, der Pyrophosphorsäure, übergeht.

$$2Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7$$
Natriumphosphat — Wasser — Natriumpyrophosphat.

Unter **Hydratwasser** verstand man früher die Menge chemisch gebundenen Wassers, welche sich mit den Oxyden zu Hydroxyden (Oxydhydraten), mit den Säureanhydriden zu Säuren (Säurehydraten) vereinigt. Das Kaliumoxyd, K^2O, verbindet sich z. B. mit 1 Mol. Wasser zu Kaliumhydroxyd, KOH, das Schwefelsäureanhydrid, SO^3, mit 1 Mol. Wasser zu Schwefelsäure, H^2SO^4.

$$K^2O + H^2O = 2KOH$$
$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

Nach unseren jetzigen Anschauungen ist das früher als Konstitutions- und als Hydratwasser bezeichnete Wasser nicht **als solches** in den betreffenden Verbindungen enthalten, da bei obigen Reaktionen nur **die Elemente des Wassers** unter Bildung von Hydroxylgruppen, OH, aufgenommen werden:

$$2PO\begin{matrix}OH\\(ONa)^2\end{matrix} = P^2O^3(ONa)^4 + H^2O$$
$$K^2O + H^2O = 2K(OH)$$
$$SO^3 + H^2O = SO^2(OH)^2.$$

-ohydrate. Kühlt man eine ungesättigte Salzlösung ab, so scheidet 'st nur festes Wasser, Eis, aus. Trennt man letzteres von dem -enen Anteile der Salzlösung und wiederholt dann dieses Ver- ngt man zu einem Punkte, wo die Salzlösung gesättigt ist emisch aus Eis und Salz in dem Mengenverhältnis aus- sie in der Lösung noch enthalten waren. Kochsalzlösung von erstarrt z. B. bei —23°. Bei teilweisem Schmelzen dieser erstarrten zeigt letztere die gleiche Zusammensetzung wie der flüssig gewordene Derartige feste Salz-Eis-Gemische vom konstanten Gefrierpunkte be- htete man früher als chemische Verbindungen: Kryohydrate. Es handelt jedoch hierbei nur um mechanische Gemenge.

Erkennung. Um das Wasser in nicht flüchtigen, festen Sub- zen, etwa in Salzen oder in Mineralien, nachzuweisen, bringt man elben im lufttrockenen Zustande in ein trockenes Reagenzglas erhitzt sie darin bis zum schwachen Glühen. Das etwa vorhandene sser setzt sich sodann an den kälteren Teilen des Glases in Gestalt s Hauches oder in Form von Tropfen ab.

Soll die Bestimmung des Wassers eine quantitative sein, so geschieht elbe bei Substanzen, welche eine erhöhte Temperatur vertragen, ohne i eine Veränderung zu erleiden, in der Weise, daß man dieselben zu- st lufttrocken fein zerreibt, das Pulver zwischen Fließpapier preßt eine abgewogene Menge davon in einem Tiegel bei 100° oder höherer peratur einige Stunden in einem Trockenschranke (Fig. 61) bis zum kon- ten Gewichte trocknet. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des orenen Wassers. Bei beständigen Verbindungen kann der Verlust an ser auch durch schwaches Glühen ermittelt werden. Soll das Wasser solches zur direkten Wägung gebracht werden, so erhitzt man die in m Schiffchen abgewogene Substanz in einem trockenen Wasserstoff-, lensäure- oder Luftstrome und fängt das entweichende Wasser in einem ogenen Chlorcalciumrohre auf (s. Elementaranalyse II, organ. Teil). Bis- en wird der Wassergehalt einer Verbindung auch aus der Differenz chnet, welche sich ergibt, wenn man die Summe der Prozente der übrigen andteile von 100 abzieht (z. B. bei Wismutnitrat).

Je nach der größeren oder geringeren Reinheit unterscheidet man ende Wässer:

I. Destilliertes Wasser (*Aqua destillata*).

Ein absolut reines Wasser, wie es zu pharmazeutischen Zwecken nicht, zu chemischen Zwecken höchst selten gebraucht wird, kann nur ch vorsichtige nochmalige Destillation von möglichst reinem, destilliertem ser aus Platin- oder Silberretorten und Kondensation der entweichenden apfe in einem Kühlrohre und in einer Vorlage aus den gleichen Metallen lten werden. Glas- und Porzellangefäße werden mit der Zeit angegriffen geben infolgedessen kleine Mengen ihrer Bestandteile an das destillierende ser ab.

Die *Pharm. germ., Ed. IV*, gestattet zum arzneilichen Gebrauche nur destilliertes Wasser, welches frei von Ammoniak und nahezu frei von lensäure ist.

Behufs Gewinnung eines ammoniakfreien und möglichst kohlensäure- ien, für pharmazeutische und chemische Zwecke geeigneten destillierten ssers wird ammoniakfreies Wasser (Quell- oder Brunnenwasser) in einer

Der Fähigkeit, viele Stoffe in größerer oder geringerer Menge zu lösen, verdankt das Wasser seine Verwendung als gebräuchlichstes aller Lösungsmittel (s. S. 40). Viele Salze enthalten, wenn sie sich aus wässeriger Lösung in Kristallen ausscheiden, trotzdem sie vollkommen lufttrocken sind, so daß in und an denselben mit optischen Hilfsmitteln kein Wasser zu bemerken ist, ein oder mehrere Moleküle Wasser chemisch gebunden, welche sie beim Erhitzen, bisweilen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei längerer Aufbewahrung in trockener Luft, verlieren. Solches, zum Teil vielleicht nach Art der Molekularverbindungen (s. S. 106) chemisch gebundenes Wasser nennt man Kristallwasser, da die Kristallform der betreffenden Stoffe, bisweilen auch die Farbe derselben (z. B. Kupfersulfat), durch diesen Wassergehalt bedingt wird und dieselbe umgekehrt durch Verlust des letzteren vollständig verloren geht. So enthält z. B. das kristallisierte Natriumcarbonat (Soda) 62,93 Proz., das Natriumphosphat 60,35 Proz. Kristallwasser. Wird dasselbe diesen Salzen durch Erhitzen entzogen, so verlieren sie ihre Kristallform, sie zerfallen zu einem feinen Pulver. Stoffe, welche schon beim Verweilen an der Luft ihr Kristallwasser ganz oder teilweise abgeben, bezeichnet man als verwitternde.

Als Konstitutionswasser bezeichnet man, entsprechend älterer Anschauung, bisweilen noch diejenige Menge chemisch gebundenen Wassers einer Verbindung, welche die Konstitution derselben bedingt, durch dessen Verlust die Verbindung also eine tiefergehende Veränderung erleidet. Dem Natriumphosphat kommt die Formel $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ zu, in demselben sind 12 Mol. Kristallwasser enthalten, nach deren Austreibung das Salz nur seine Kristallform einbüßt, immerhin aber noch Natriumphosphat, Na^2HPO^4, verbleibt. Je 2 Mol. des so resultierenden wasserfreien Salzes enthalten jedoch noch 1 Mol. Konstitutionswasser. Wird dieses der Verbindung durch Glühen entzogen, so erleidet dieselbe eine tiefergehende Veränderung, eine Änderung ihrer Konstitution, indem das Natriumphosphat in das Natriumsalz einer anderen Säure, der Pyrophosphorsäure, übergeht.

$$\underset{\text{Natriumphosphat}}{2Na^2HPO^4} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Natriumpyrophosphat.}}{Na^4P^2O^7}$$

Unter Hydratwasser verstand man früher die Menge chemisch gebundenen Wassers, welche sich mit den Oxyden zu Hydroxyden (Oxydhydraten), mit den Säureanhydriden zu Säuren (Säurehydraten) vereinigt. Das Kaliumoxyd, K^2O, verbindet sich z. B. mit 1 Mol. Wasser zu Kaliumhydroxyd, KOH, das Schwefelsäureanhydrid, SO^3, mit 1 Mol. Wasser zu Schwefelsäure, H^2SO^4.

$$K^2O + H^2O = 2KOH$$
$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

Nach unseren jetzigen Anschauungen ist das früher als Konstitutions- und als Hydratwasser bezeichnete Wasser nicht als solches in den betreffenden Verbindungen enthalten, da bei obigen Reaktionen nur die Elemente des Wassers unter Bildung von Hydroxylgruppen, OH, aufgenommen werden:

$$2PO{}^{OH}_{(ONa)^2} = P^2O^3(ONa)^4 + H^2O$$
$$K^2O + H^2O = 2K(OH)$$
$$SO^3 + H^2O = SO^2(OH)^2.$$

Kryohydrate. Kühlt man eine ungesättigte Salzlösung ab, so scheidet h zunächst nur festes Wasser, Eis, aus. Trennt man letzteres von dem sig gebliebenen Anteile der Salzlösung und wiederholt dann dieses Verıren, so gelangt man zu einem Punkte, wo die Salzlösung gesättigt ist d sich ein Gemisch aus Eis und Salz in dem Mengenverhältnis ausıeidet, wie sie in der Lösung noch enthalten waren. Kochsalzlösung von 5 Proz. erstarrt z. B. bei —23°. Bei teilweisem Schmelzen dieser erstarrten ısse zeigt letztere die gleiche Zusammensetzung wie der flüssig gewordene il. Derartige feste Salz-Eis-Gemische vom konstanten Gefrierpunkte beıchtete man früher als chemische Verbindungen: Kryohydrate. Es handelt h jedoch hierbei nur um mechanische Gemenge.

Erkennung. Um das Wasser in nicht flüchtigen, festen Subınzen, etwa in Salzen oder in Mineralien, nachzuweisen, bringt man eselben im lufttrockenen Zustande in ein trockenes Reagenzglas ıd erhitzt sie darin bis zum schwachen Glühen. Das etwa vorhandene asser setzt sich sodann an den kälteren Teilen des Glases in Gestalt nes Hauches oder in Form von Tropfen ab.

Soll die Bestimmung des Wassers eine quantitative sein, so geschieht eselbe bei Substanzen, welche eine erhöhte Temperatur vertragen, ohne bei eine Veränderung zu erleiden, in der Weise, daß man dieselben zuchst lufttrocken fein zerreibt, das Pulver zwischen Fließpapier preßt ıd eine abgewogene Menge davon in einem Tiegel bei 100° oder höherer mperatur einige Stunden in einem Trockenschranke (Fig. 61) bis zum konınten Gewichte trocknet. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des rlorenen Wassers. Bei beständigen Verbindungen kann der Verlust an asser auch durch schwaches Glühen ermittelt werden. Soll das Wasser s solches zur direkten Wägung gebracht werden, so erhitzt man die in nem Schiffchen abgewogene Substanz in einem trockenen Wasserstoff-, ohlensäure- oder Luftstrome und fängt das entweichende Wasser in einem wogenen Chlorcalciumrohre auf (s. Elementaranalyse II, organ. Teil). Bisilen wird der Wassergehalt einer Verbindung auch aus der Differenz rechnet, welche sich ergibt, wenn man die Summe der Prozente der übrigen standteile von 100 abzieht (z. B. bei Wismutnitrat).

Je nach der größeren oder geringeren Reinheit unterscheidet man lgende Wässer:

I. Destilliertes Wasser (*Aqua destillata*).

Ein absolut reines Wasser, wie es zu pharmazeutischen Zwecken ır nicht, zu chemischen Zwecken höchst selten gebraucht wird, kann nur ırch vorsichtige nochmalige Destillation von möglichst reinem, destilliertem 'asser aus Platin- oder Silberretorten und Kondensation der entweichenden ämpfe in einem Kühlrohre und in einer Vorlage aus den gleichen Metallen halten werden. Glas- und Porzellangefäße werden mit der Zeit angegriffen ıd geben infolgedessen kleine Mengen ihrer Bestandteile an das destillierende 'asser ab.

Die *Pharm. germ., Ed. IV*, gestattet zum arzneilichen Gebrauche nur is destilliertes Wasser, welches frei von Ammoniak und nahezu frei von ohlensäure ist.

Behufs Gewinnung eines ammoniakfreien und möglichst kohlensäureımen, für pharmazeutische und chemische Zwecke geeigneten destillierten 'assers wird ammoniakfreies Wasser (Quell- oder Brunnenwasser) in einer

geräumigen, bis zu zwei Drittel gefüllten kupfernen, mit einer Pappscheibe oder einem Filzring (nicht mit Kleister usw.) lutierten Blase der Destillation auf direktem Feuer unterworfen. Das Destillat, welches anfangs Kohlensäure und kleine Mengen flüchtiger Chlorverbindungen enthält, wird so lange verworfen, als 1. eine Probe desselben durch Vermischen mit dem doppelten Volum klaren Kalkwassers sofort oder nach einigem Stehen (verschlossen) noch eine Trübung erleidet, und 2. in einer anderen Probe nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung sofort oder nach einiger Zeit noch eine Opalisierung eintritt. Die hierauf übergehenden $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ der Gesamtmenge sind alsdann vor Staub geschützt als reines destilliertes Wasser aufzufangen und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Bei Anwendung von Regen- oder Flußwasser kann das darin enthaltene Ammoniak durch Zusatz von etwas Alaun zurückgehalten werden.

Sollte das destillierte Wasser möglichst von organischen Substanzen befreit werden, so ist dasselbe, nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat, aus Glasgefäßen (Retorte mit Liebigschem Kühler und Vorlage) zu rektifizieren.

Eigenschaften. **Reines destilliertes Wasser bildet eine vollständig farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale, klare Flüssigkeit, welche ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen sich verflüchtigt. Die weitere Reinheit des destillierten Wassers ergibt sich durch folgende Prüfung:**

Kohlensäure. Eine Probe des zu untersuchenden destillierten Wassers darf auf Zusatz einiger Tropfen Bleiessig sofort nur eine schwache Trübung, durch Vermischen mit dem doppelten Volum Kalkwasser dagegen keine Trübung zeigen, und zwar auch dann nicht, wenn die Mischung eine Stunde lang verschlossen beiseite gestellt wird.

Schwefelsäure. Mit Salzsäure angesäuert (10 ccm) und mit etwas Chlorbaryumlösung versetzt, entstehe selbst nach längerer Zeit keine Trübung.

Chlor. Mit Salpetersäure angesäuert (10 ccm) und mit etwas Silbernitratlösung versetzt, zeige sich keine Opalisierung.

Feste Bestandteile. Nach dem Verdampfen von 10 ccm in einem Glasschälchen verbleibe kein oder doch nur ein kaum bemerkbarer Rückstand.

Metalle. 10 ccm Wasser oder empfindlicher 100 ccm Wasser, die auf 10 ccm eingedampft sind, werden mit einem gleichen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers versetzt oder durch Einleiten mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf weder Trübung noch Färbung eintreten, selbst auch nicht nach dem Hinzufügen von etwas Ammoniak.

Salpetersäure (Ammoniumnitrat). a) 10 ccm Wasser werden mit 1 bis 2 g reiner konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung versetzt: die eingetretene schwache Blaufärbung darf beim Erhitzen auf 90 bis 100° nicht verschwinden.

b) 10 ccm Wasser werden in einem Reagenzglase mit 1 bis 2 g Brucinlösung (*Brucinum pur.* 1,0, *Acid. sulfuric.. dil.* 5,0, *Aqua q. s.* ad. 500,0) gemischt und vorsichtig (durch Eingießen längs der Wandung des Glases) mit einem gleichen Volum reiner Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsfläche darf sich keine rote Zone bemerkbar machen (s. auch Salpetersäurenachweis unter Salpetersäure).

Salpetrige Säure (s. Trinkwasser).

Ammoniak. a) 10 ccm Wasser dürfen auf Zusatz von 5 bis 10 Tropfen des Neßlerschen Reagens[1]) nicht gefärbt werden. Jede Spur von freiem oder gebundenem Ammoniak würde sich nach Zusatz dieses Reagens alsbald durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, veranlaßt durch die Ausscheidung eines basischen Quecksilberammoniumjodids, bemerkbar machen, namentlich dann, wenn man durch eine hohe Flüssigkeitsschicht gegen einen weißen Untergrund sieht:

$$4\,(HgJ^2 + KJ) + 2\,NH^3 + 6\,KOH = 2\,(HgJNH^2 + HgO) + 10\,KJ + 4\,H^2O$$

Quecksilberjodidjodkalium — Mercuriammoniumjodid-quecksilberoxyd.

b) Von geringerer Empfindlichkeit ist der von der *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, acceptierte Nachweis des Ammoniaks (und zwar nur von freiem Ammoniak) durch Quecksilberchloridlösung:

$$HgCl^2 + 2\,NH^3 = NH^4Cl + NH^2HgCl$$

Quecksilberchlorid — Mercuri-Ammoniumchlorid.

10 ccm Wasser sollen hiernach nach Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchloridlösung weder sofort noch nach einiger Zeit eine weißliche Trübung zeigen.

Organische Substanz in ungehöriger Menge. 100 ccm Wasser mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, dürfen, drei Minuten im Sieden erhalten, letztere nicht vollständig entfärben. Spuren organischer Materie finden sich in jedem destillierten Wasser, es müßte denn dasselbe nach Zusatz von Kaliumpermanganat aus Glasretorten destilliert worden sein.

II. Trinkwasser (Quell- und Brunnenwasser).

Als Trinkwasser kommt in erster Linie das „Grundwasser" in Betracht, d. h. das im Erdboden auf undurchlässigen Schichten ruhende oder fließende Wasser, welches entweder freiwillig als Quelle zutage tritt, oder durch Pumpen gehoben wird. Bei dem Grundwasser wird vorausgesetzt, daß dasselbe im Erdboden einer Filtration durch dicke Kies- oder andere Bodenschichten unterworfen war und durch eine genügend starke Bodendecke vor direktem Zutritt von Regen- oder Oberflächenwasser geschützt ist.

Als „Oberflächenwasser" bezeichnet man das zutage liegende Wasser von Seen, Flüssen usw. Letzteres ist ohne Reinigung selten direkt als Trinkwasser verwendbar.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines natürlich vorkommenden Wassers als Trinkwasser sind folgende Eigenschaften maßgebend:

---

[1]) In eine Auflösung von 2,0 Jodkalium in 5,0 Wasser wird so lange rotes Quecksilberjodid in kleinen Portionen eingetragen, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird (etwa 3,2), sodann werden derselben noch 20,0 Wasser und 30 ccm = 40 g Liq. Kali caustici (13,4 Kali caustic. fus., 26,6 Wasser) zugefügt und die Flüssigkeit nach dem Absetzen durch Asbest filtriert. Dieselbe ist in mit Kautschuk- oder Glasstopfen gut verschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufzubewahren.

1. Ein gutes Trinkwasser ist, frisch geschöpft, klar, farb- und geruchlos, letzteres auch dann, wenn dasselbe erwärmt wird.

2. Der Geschmack desselben ist infolge des Gehaltes an freier Kohlensäure erfrischend, nicht fade und weichlich.

3. Die Temperatur desselben schwanke nur um 4 bis 6° C. Als die geeignetste ist eine Temperatur von 9 bis 12° C anzusehen.

4. Es sei vollkommen frei von Ammoniak, salpetrigsauren Salzen, Schwefelwasserstoff, leimartigen Substanzen, arm an Pilzen, Bakterien usw.

5. Außer kleinen Spuren von Eisen sei es frei von Metallen.

6. Die Gesamtmenge der darin gelösten anorganischen und organischen Substanzen, welche sich im wesentlichen aus den Chloriden, Sulfaten und Carbonaten des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums, sowie kleinen Mengen von Nitraten und organischer Substanzen zusammensetzt, halte sich möglichst innerhalb nachstehender Grenzzahlen.

Der Gesamtrückstand bei der Verdampfung von 1 Liter Wasser überschreite 0,5 g nicht erheblich. Die Menge der in 1 Liter Wasser gelöst enthaltenen Substanzen halte sich möglichst innerhalb nachstehender Grenzwerte:

Organische Substanz . .	0,03	bis 0,05 g	[(= 0,006 bis 0,01 g ($KMnO^4$)]
Salpetersäure (N^2O^5) . .	0,004	„ 0,01 „	
Chlor (Cl)	0,008	„ 0,05 „	
Schwefelsäure (SO^3) . .	0,063	„ 0,09 „	

Die Gesamthärte übersteige 18 deutsche Härtegrade (= 0,18 g CaO + MgO im Liter) nicht wesentlich.

Bei Aufstellung von Grenzzahlen für die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser sind [die gänzliche Abwesenheit von Ammoniak, salpetriger Säure, leimartiger Substanz, Schwefelwasserstoff und von Metallen (mit Ausnahme einer Spur Eisen) vorausgesetzt] namentlich bezüglich der zulässigen Menge Chlor, Schwefelsäure und der Härte, die geologischen und hydrographischen Verhältnisse des Ortes zu berücksichtigen, von welchem das untersuchte Wasser stammt. Die Bodenverhältnisse bedingen bisweilen, daß auch Wässer, die etwas mehr Chlor, Schwefelsäure und Gesamtrückstand, als es nach obigen Grenzzahlen der Fall sein soll, enthalten, als Trinkwässer, wenn auch nicht als besonders gute, zuzulassen sind. Für die organische Substanz dagegen dürfen 0,05 g pro 1000 ccm Wasser, entsprechend 0,01 g Kaliumpermanganat (s. S. 154), wohl als Grenze anzusehen sein. Ebenso darf die Menge der vorhandenen Salpetersäure 0,01 g N^2O^5 im Liter Trinkwasser kaum wesentlich übersteigen.

Prüfung.

Für den richtigen Ausfall der Untersuchung des Wassers, sowie für die Beurteilung desselben als Trinkwasser ist die **Probenahme** von großer Wichtigkeit, welche, unter Berücksichtigung der örtlichen und zeitlichen Verhältnisse, von dem Untersucher möglichst selbst ausgeführt werden sollte.

A. Qualitativ[1]).

1. Ammoniak und Ammoniumverbindungen. 50 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem 2 bis 3 cm weiten Zylinder von weißem Glase mit 1 bis 2 ccm Nesslerschem Reagens versetzt. Jede Spur von Ammoniak macht sich sofort oder nach kurzer Zeit durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung bemerkbar (siehe *Aqua destillata*). Stark kohlensäurehaltige Wässer sind vor dem Zusatze des Nesslerschen Reagens mit etwas Natronlauge zu versetzen. Die durch das Nesslersche Reagens hervorgerufene Gelbfärbung wird noch deutlicher sichtbar, wenn man zuvor aus dem zu prüfenden Wasser die Calcium- und Magnesiumsalze möglichst abscheidet (vgl. S. 164). Bei gefärbten oder trüben Wässern kann man zunächst einige Tropfen Alaunlösung und dann die NaOH- und Na^2CO^3-Lösung zusetzen.

Sind in dem zu prüfenden Wasser Eiweißsubstanzen in erheblicher Menge vorhanden, wie es in Abwässern usw. der Fall ist, so ist dasselbe zur Prüfung auf Ammoniak unter Zusatz von *Magnesia usta* zu destillieren und dann das Destillat auf Ammoniak zu prüfen.

2. Salpetrigsaure Salze. a) 50 ccm Wasser werden mit 1 bis 2 ccm verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure (1 : 5) gemischt und hierzu etwas Jodkaliumstärkekleister (1,0 jodsäurefreien Jodkaliums auf 500,0 Kleister, aus 10,0 Amylum bereitet) oder Jodzinkstärkekleister (s. d.) gegeben; es darf weder sofort, noch nach 5 bis 10 Minuten eine merkliche Blaufärbung eintreten, veranlaßt durch gebildete Jodstärke. b) Noch geeigneter als vorstehende direkte Prüfung des fraglichen Trinkwassers[2]) ist die, daß man etwa 100 ccm des letzteren mit Essigsäure ansäuert und in einer Glasretorte der Destillation unterwirft. Die salpetrige Säure findet sich dann in dem Destillate und kann nach a) erkannt werden.

Es beruht diese Reaktion auf der Fähigkeit der durch die Schwefelsäure bzw. Essigsäure frei gemachten salpetrigen Säure, aus Jodkalium Jod abzuscheiden, welches sich dann in den geringsten Spuren durch Bildung blauer Jodstärke anzeigt:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO^2} + \underset{\text{Jodkalium}}{2\,KJ} = \underset{\text{Jod}}{2\,J} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2\,KOH}$$

c) 50 ccm Wasser werden in einem Zylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure (1 : 5) und 1 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Metadiamidobenzol, $C^6H^4(NH^2)^2$, versetzt (0,1 g salzsaures Metadiamidobenzol : 10 ccm Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert); es trete weder sofort, noch nach 5 bis 10 Minuten eine Gelbfärbung ein:

$$\underset{\text{Metadiamidobenzol}}{2\,C^6H^8N^2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO^2} = \underset{\text{Triamidoazobenzol}}{C^{12}H^{13}N^5} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

$^1/_{10}$ mg salpetrige Säure in 1 Liter Wasser kann noch deutlich erkannt werden.

3. Schwefelwasserstoff. a) Außer durch den Geruch lassen sich besonders kleine Mengen von Schwefelwasserstoff dadurch nachweisen, daß

---

[1]) Das zu untersuchende Wasser ist vor der Prüfung nötigenfalls zu filtrieren. Bei dem Trinkwasser, welches an sich klar sein soll, wird eine Bestimmung der „Schwebestoffe" nicht in Betracht kommen. Gegebenenfalls sind letztere nach dem Absetzen auf einem gewogenen Filter zu sammeln und nach dem Trocknen bei 100° zu wägen.

[2]) Auch Eisenoxydsalze veranlassen eine Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters.

man 500 bis 1000 ccm des betreffenden Wassers in eine Flasche tut, und zwischen Kork und Flasche ein Stück Papier, welches mit verdünntem Bleiessig getränkt ist, einklemmt. Ist Schwefelwasserstoff in dem Wasser vorhanden, so bräunt sich das Bleipapier beim langen Verweilen in der über dem Wasser befindlichen Atmosphäre (Schwefelblei). Gelindes Erwärmen des Wassers beschleunigt die Reaktion. Das zu prüfende Wasser (100 bis 500 ccm) kann auch mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt und in einem verschließbaren zylindrischen Gefäße zum Absetzen beiseite gestellt werden. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff zeigt der Niederschlag eine bräunlichschwarze Farbe. b) 100 ccm Wasser sind zunächst in einem weißen Glaszylinder mit Salmiakgeist schwach alkalisch zu machen, und dann 1 bis 2 ccm einer frisch bereiteten Auflösung von Nitroprussidnatrium (s. organ. Teil) in Wasser (1 : 100) zu versetzen. Es darf sich weder sofort, noch nach einiger Zeit eine blauviolette, namentlich beim Hindurchsehen durch die hohe Flüssigkeitsschicht gegen ein weißes Papier deutlich hervortretende Färbung, bemerkbar machen. c) In noch empfindlicherer Weise als nach der Methode a) oder b) lassen sich sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff durch die Bildung von Methylenblau (s. organ. Teil) nachweisen; letztere tritt ein, wenn eine saure Lösung von Para-Amidodimethylanilin[1]) mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff einige Zeit in Berührung bleibt. Behufs Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung versetzt man letztere zunächst mit ungefähr $^1/_{50}$ Volum rauchender Salzsäure, setzt dann einige Körnchen von schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin und, sobald letztere gelöst sind, noch ein bis zwei Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff tritt nach einiger Zeit (nach 5 bis 30 Minuten) eine rein blaue Färbung auf (E. Fischer).

4. Leimartige Substanzen. Um leimartige Stoffe zu erkennen, benutzt man eine frisch bereitete Auflösung von 1 Tl. Tannin in 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol. 200 ccm Wasser, mit 10 ccm einer solchen Auflösung in einem verschließbaren Zylinder versetzt, müssen wenigstens fünf bis sechs Stunden lang klar bleiben. Leim usw. würde durch die Gerbsäure in Gestalt grauer, gallertartiger Flocken abgeschieden werden.

5. Pilze, Bakterien, sowie überhaupt organisierte Wesen sind nur bei genügender Übung mit Hilfe starker mikroskopischer Vergrößerung zu entdecken. Bezüglich spezieller Angaben über die mikroskopische Prüfung des Wassers auf Mikroorganismen, namentlich über die Kultivierung derselben auf geeignetem Nährboden, sei auf F. Tiemann-Gärtner, Unter-

---

[1]) Um für diesen Zweck Para-Amidodimethylanilin: $C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2 & 1\\ NH^2 & 4\end{cases}$, darzustellen, werde fein zerriebenes, käufliches Helianthin oder käufliche Orange III mit etwa 5 Tln. Wasser und einem Überschusse von Schwefelammonium (2 bis 4 Tln., je nach der Stärke der Lösung) so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Orangefarbe verschwunden ist. Zur Isolierung des gebildeten Amidodimethylanilins schüttele man die Lösung mit Äther aus, befreie den ätherischen Auszug durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiß von mitgelöstem Schwefelammonium und versetze ihn dann vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab. Überschuß an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht kristallisierende saure Salz entsteht. Nach dem Abgießen des Äthers werde das Salz mit 4 bis 5 Tln. absoluten Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, bis dasselbe sich in feine, weiße Nadeln umgewandelt hat, letztere alsdann nach dem Erkalten abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, abgepreßt, im Wasserbade getrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

suchung des Wassers; Ohlmüller, Untersuchung des Wassers; A. Lustig, Diagnostik der Bakterien des Wassers; F. Hueppe, Methoden der Bakterienforschung; C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse, und andere bakteriologische Werke verwiesen.

Im allgemeinen pflegt man anzunehmen, daß Wasser, welches frei ist von Ammoniak, salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und leimartiger Substanz und dessen Gehalt an organischer Substanz und an Salpetersäure sich innerhalb der obigen Grenzzahlen bewegt, pathogene Bakterien nicht enthält, und die Keimzahl von nicht pathogenen Mikroorganismen sich in solchen Grenzen bewegt, daß dieselben nicht gesundheitsschädlich wirken können. Bei reinem Grundwasser übersteigt die Zahl der Keime 50 pro Cubikcentimeter nicht wesentlich.

6. Metalle. 500 ccm Wasser werden zunächst in einer gut glasierten Porzellan- oder Platinschale bis auf ungefähr 50 ccm eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, in einen 2 bis 3 cm weiten Zylinder von weißem Glase gebracht und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf sich weder eine Färbung, noch Fällung bemerkbar machen. (Blei und Kupfer kennzeichnen sich durch Braunfärbung, namentlich hervortretend bei der Beobachtung der Flüssigkeit gegen weißes Papier.) Auch auf Zusatz von Ammoniak darf sich nur eine sehr geringe grünliche Färbung, von einer Spur Eisen herrührend, zeigen.

B. Quantitativ.

1. Gesamtrückstand. 200 bis 500 ccm des frisch geschöpften, klaren Wassers werden in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel oder einem mittels Deckels verschließbaren Glas-, Platin- oder Porzellanschälchen, vor Staub geschützt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand ist sodann noch einige Stunden bei einer Temperatur von 100 bis 110° C in einem Trockenkasten (Fig. 61) bis zum konstanten Gewichte zu trocknen und nach dem Erkalten im Exsikkator zu wägen.

Fig. 61.



Soll der Glühverlust ermittelt werden, so werde der in einem Platinschälchen bestimmte Gesamtrückstand schwach geglüht, bis er weiß geworden ist. Hierauf befeuchte man die erkaltete Masse zur Regeneration der zersetzten Carbonate mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung, verdunste und erhitze vorsichtig, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen ist und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator. Das Resultat ist nur ein annäherndes.

2. Organische Substanz. Zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser sind verschiedene Methoden im Gebrauche, von denen nur eine wegen ihrer leichten Ausführbarkeit und der dabei erzielten annähernd

genauen Resultate hier Erörterung finden mag. **Es ist dies die Methode von Schulze-Trommsdorff, welche auf der durch die organische Substanz bewirkten Entfärbung (Reduktion) des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung beruht.** Zur Ausführung dieser Bestimmung sind folgende Lösungen von genau bekanntem Gehalte[1]) erforderlich:

a) Eine wässerige Lösung von 0,63 g chemisch reiner, kristallisierter Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, zu 1 Liter.

b) Eine dieser Oxalsäurelösung genau entsprechende Kaliumpermanganatlösung von 0,3162 oder abgerundet 0,32 g im Liter.

Kommt Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat in Berührung, so wird letzteres, besonders in der Wärme, zersetzt und infolgedessen entfärbt nach folgender Gleichung:

$5(C^2H^2O^4 + 2H^2O)$	$+$	$2KMnO^4$	$+$	$3H^2SO^4$	$=$	$2MnSO^4$
Kristall. Oxalsäure		Kaliumpermanganat		Schwefelsäure		Mangansulfat
630		316,2				

$+$	K^2SO^4	$+$	$10CO^2$	$+$	$18H^2O$	
	Kaliumsulfat		Kohlensäureanh.		Wasser.	

630 Gew.-Tle. Oxalsäure zersetzen also 316,2 Gew.-Tle. Kaliumpermanganat, oder

0,63	=	0,3162
1 Liter = 1000 ccm Lösung	=	1 Liter = 1000 ccm Lösung
1 ccm Oxalsäurelösung	=	1 ccm Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung).

Der Gehalt der beiden Lösungen ist also so gewählt, daß die in 1 ccm der einen enthaltene Gewichtsmenge gerade die in 1 ccm der anderen ent-

---

[1]) Die Lösungen von bestimmter Konzentration, welche besonders bei der Maßanalyse Verwendung finden, werden als Maßflüssigkeiten oder als titrierte Lösungen bezeichnet. Der chemische Wirkungswert derselben heißt Titer. Letzterer wird entweder beliebig gewählt: empirische Maßflüssigkeiten oder titrierte Lösungen —, oder man bringt ihn mit den Atom- oder Molekulargewichten des wirkenden Stoffes in Beziehung: Normallösungen. Enthalten die Normallösungen die durch das Atom- oder Molekulargewicht ausgedrückte Menge des wirkenden Stoffes in Grammen zu 1 Liter gelöst, so bezeichnet man dieselben als $^1/_1$-Normallösungen, enthalten sie nur $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ davon, so heißen sie $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Normallösungen.

Als Normalsäure würde im Sinne der Ionentheorie eine Lösung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure usw. in Wasser zu bezeichnen sein, die im Liter 1 g Wasserstoffionen, als Normalkali eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat, die im Liter 1 g Hydroxylionen zu liefern vermag (vgl. S. 113 u. 117).

F. Mohr, dem der erste Ausbau der Maßanalyse zu verdanken ist, betrachtete als 1 Liter das Volum eines in der Luft abgewogenen Kilogramms Wasser von 17,5° C, wogegen die Normal-Eichungskommission die Gefäße so justiert, daß sie dieselben auf Wasser von + 4° und den luftleeren Raum bezieht, und die Temperaturangabe 15° C nur für die Ausdehnung der Gefäßwände in Betracht kommt.

Unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Wassers von + 4° auf 17,5°, sowie der Reduktion auf den leeren Raum, ist das Mohrsche Liter um 2,34 ccm größer als das der Eichungskommission. Da es sich bei den maßanalytischen Bestimmungen nur um relative Vergleiche handelt, so kommt es nur darauf an, daß die benutzten Geräte auf eine und dieselbe Einheit eingestellt und auf ihre Richtigkeit durch Wägen ihres Inhaltes geprüft sind. Man verwende geeichte oder wenigstens eichungsfähige Maßgeräte. Den Inhalt der Büretten lasse man langsam, den der Pipetten durch Anlegen der Spitze an die Gefäßwand ausfließen. Empfehlenswert sind die Büretten nach Schellbach mit emaillierter Rückwand und blauem Streifen. Über die Theorie der Indikatoren s. Normal-Kalilauge.

haltene zersetzt. Um sich von dieser Gleichheit des Wirkungswertes beider Lösungen zu überzeugen, bringe man 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Becherglas, verdünne dieselben mit der zwei- bis dreifachen Menge destillierten Wassers, füge 1 bis 2 g reiner konzentrierter Schwefelsäure zu und erwärme das Gemisch auf etwa 90° C. Hierauf füge man von der Chamäleonlösung, welche sich in einer Gay-Lussacschen oder einer mit Glashahn versehenen Bürette (Fig. 64) befindet, unter Umschwenken tropfenweise so viel zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende schwache Rosafärbung annimmt. Bei gleichem Wirkungswerte beider Lösungen müssen alsdann genau 10 ccm Chamäleonlösung verbraucht sein.

Die Kaliumpermanganatlösung werde in mit Glasstopfen gut verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufbewahrt; die Oxalsäurelösung werde ihrer Zersetzbarkeit wegen möglichst frisch bereitet und dann damit der Titer der Chamäleonlösung kontrolliert. Sollte sich hierbei eine geringe Differenz in dem Verbrauch an Chamäleonlösung gegen die normal erforderlichen 10 ccm ergeben, so ist dies entsprechend bei der Bestimmung der organischen Substanz (s. unten) für die Berechnung der Kaliumpermanganatmenge zu berücksichtigen.

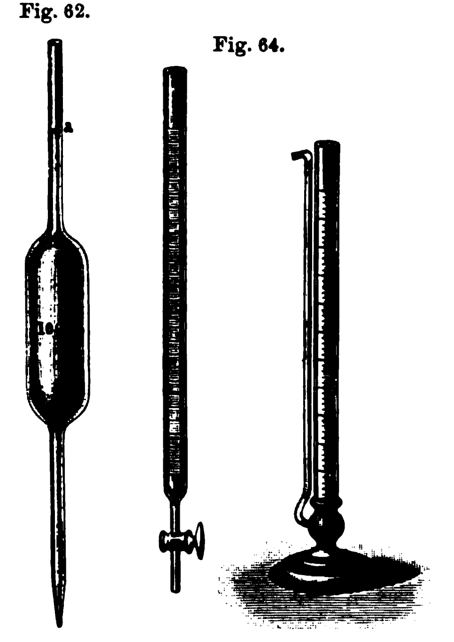
Weiter sind erforderlich:

c) Eine Natronlauge, aus 1 Tl. chemisch reinen, geschmolzenen Natriumhydroxyds (*Natrium causticum e natrio paratum*), und 2 Tln. Wasser oder durch vorsichtiges Lösen von $^1/_2$ Tl. blanken metallischen Natriums in 2 Tln. Wasser dargestellt.

Fig. 63.



Fig. 62. Fig. 64.



d) Eine verdünnte Schwefelsäure aus 3 Vol. Wasser und 1 Vol. chemisch reiner Schwefelsäure bereitet.

Zur Ausführung der Untersuchung selbst werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers mittels einer Pipette (Fig. 62) abgemessen, dasselbe in einer Erlenmeyerschen Kochflasche (Fig. 63) oder in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase mit $^1/_2$ ccm obiger Natronlauge und 10 ccm obiger Chamäleonlösung 10 Minuten lang gekocht. Hierauf werden der noch stark rot gefärbten Flüssigkeit sofort 5 ccm obiger Schwefelsäure und dann 10 ccm obiger Oxalsäurelösung zugesetzt. Die hierdurch zunächst gelblich gefärbte Flüssigkeit wird nach einigen Augenblicken wasserhell und ist dann durch vorsichtiges Zutröpfeln, bei einer Temperatur von etwa 90° C, mit so viel der

obigen Chamäleonlösung zu versetzen, daß eben eine dauernde schwache Rosafärbung — am besten beim Hindurchsehen gegen ein weißes Papier zu bemerken — eintritt. Die hierzu erforderlich gewesene Anzahl von Cubikcentimetern ist gleich derjenigen, welche anfänglich zur Oxydation der organischen Substanz gedient hatte. Es ergibt sich dies durch folgende Erwägung: Angenommen, es wären beim Kochen der 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge und 10 ccm Chamäleonlösung von letzterer 4 ccm zur Zerstörung der organischen Substanz verbraucht worden, so würden 6 ccm unverändert geblieben sein; wurden jetzt 10 ccm Oxalsäurelösung und 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt, so mußten 10 minus 6 ccm = 4 ccm Oxalsäurelösung intakt bleiben, da 6 ccm derselben jene noch unzersetzt gebliebenen 6 ccm Chamäleonlösung zerstörten. Um schließlich die Flüssigkeit wieder eben rosa zu färben, werden mithin wieder 4 ccm Chamäleonlösung, entsprechend den vorhandenen 4 ccm Oxalsäurelösung (also genau das nämliche Quantum, welches anfangs zerstört worden war), zufließen müssen.

Will man nun aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung — also z. B. jenen 4 ccm — die Menge der organischen Substanz berechnen, so hat man zunächst die in jenen 4 ccm enthaltene Gewichtsmenge von Kaliumpermanganat nach der Gleichung:

$$1000 : 0,3162 = 4 : x$$

zu berechnen; es würde sich dabei ergeben:

$$x = 0,0012648 \text{ g Kaliumpermanganat.}$$

Nach den Ermittelungen von Kubel entspricht 1 Tl. Kaliumpermanganat 5 Tln. organischer Substanz, es würden also jene 0,0012648 g gleich sein 0,006324 g organischer Substanz, oder 100 ccm Wasser enthielten 0,006324 g, 1000 ccm Wasser daher 0,06324 g organischer Substanz.

Waren mehr als 4 ccm Chamäleonlösung zur Zerstörung der organischen Substanz erforderlich, so muß ein zweiter Versuch mit entsprechend mehr Chamäleonlösung, Natronlauge, Oxalsäure und Schwefelsäure ausgeführt oder besser das zu prüfende Wasser entsprechend mit reinem Wasser verdünnt werden; denn soll diese Methode in den Grenzen einer annähernden Genauigkeit bleiben, so ist es erforderlich, daß nur etwa ein Drittel der zugesetzten Chamäleonlösung reduziert werde, also ein Überschuß von etwa zwei Drittel vorhanden sei.

Der Schulze-Trommsdorffschen Methode der Bestimmung der organischen Substanz sehr ähnlich ist die Methode von Kubel. Letztere unterscheidet sich von ersterer dadurch, daß die Einwirkung des Kaliumpermanganats in saurer Lösung geschieht (100 ccm Wasser, 5 ccm obiger verdünnter Schwefelsäure auf 10 ccm obiger Chamäleonlösung).

Die nach der Methode von Schulze-Trommsdorff und von Kubel erzielten Resultate sind noch dadurch zu korrigieren, daß man von der Zahl der Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche durch die organische Substanz der angewendeten 100 ccm Wasser reduziert wurden, für die Methode von Schulze-Trommsdorff 0,7 ccm, für die Methode von Kubel 0,6 ccm in Abzug bringt, da auch reines destilliertes Wasser bei 10 Minuten langem Kochen etwas Chamäleonlösung zersetzt.

Die bei Anwendung vorstehender Kaliumpermanganatmethoden erzielten Resultate werden häufig auch derartig zum Ausdruck gebracht, daß man angibt, wie viel Milligramm Kaliumpermanganat: $KMnO^4$, zur Oxydation pro 1000 ccm Wasser verbraucht wurden. Jedenfalls ist die zur Bestimmung der organischen Substanz benutzte Methode stets namhaft zu machen.

Genauer, aber viel umständlicher, als das Verfahren von Schulze-Trommsdorff und von Kubel ist das von Frankland. Nach letzterem dampft man 2 bis 3 Liter Wasser mit 30 bis 45 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure — zur Zerlegung der kohlensauren, salpetersauren und salpetrigsauren Salze — zur Trockne ab, mischt den zerriebenen Rückstand mit reinem Kupferoxyd und bestimmt den Kohlenstoffgehalt des ersteren in einem kohlensäurefreien Luftstrome mittels Elementaranalyse (siehe II. organ. Teil).

3. Salpetersäure. Früher pflegte man die Salpetersäure im Wasser mit einer für die Praxis meist genügenden Genauigkeit nach den Angaben von Marx mittels einer titrierten Indigolösung, deren Farbe durch freie Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen zerstört wird, zu bestimmen. Gegenwärtig dient hierzu besonders die Methode von Schulze-Tiemann und von Ulsch. Für das Verfahren von Marx sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Eine verdünnte Auflösung von Indigo, welche man bereitet, indem man einige Gramme reinen Indigoblaus in einem Porzellanmörser in der vier- bis fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure durch Anreiben löst, die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt und nach dem Absetzen filtriert; oder indem man reinen Indigocarmin in Wasser auflöst und die Lösung so weit verdünnt, daß sie anfängt, in 12 bis 15 mm dicker Schicht durchscheinend zu werden.

b) Eine Lösung von 1,872 g reinen getrockneten Kaliumnitrats auf 1 Liter Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 g N^2O^5 (Salpetersäureanhydrid):

$$\underset{202,2}{2\,KNO^3} : \underset{108}{N^2O^5} = 1,872 : x; \quad x = 1,000\ N^2O^5$$

$$1000\text{ ccm Salpeterlösung} = 1,000\ N^2O^5$$
$$1\text{ ccm Salpeterlösung} = 0,001\ N^2O^5.$$

Um die Indigolösung gegen diese, dem Gehalte an N^2O^5 nach bekannte Salpeterlösung einzustellen, verdünnt man in einem Becherglase von weißem Glase 1 ccm der Salpeterlösung mit 49 ccm destillierten Wassers, und fügt dann unter Umrühren auf einmal 100 ccm chemisch reiner Schwefelsäure aus einem Maßzylinder zu. Zu dieser sehr heißen Mischung, welche man zur besseren Farbenerkennung auf ein Stück weißes Papier stellt, läßt man aus einer Bürette unter Umrühren so lange Indigolösung zufließen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit eine deutlich bläulichgrüne Färbung angenommen hat. Hat man in dieser Weise das Verhältnis zwischen Indigolösung und Salpetersäure ermittelt, so verdünnt man erstere so weit, daß 4 bis 5 ccm derselben 1 ccm Salpeterlösung, oder 0,001 g N^2O^5 entsprechen. Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, die Indigolösung möglichst schnell zu der unmittelbar zuvor bereiteten sehr heißen Schwefelsäuremischung fließen zu lassen, ferner ist es notwendig, namentlich bei der Einstellung der Indigolösung, wenigstens zwei bis drei Bestimmungen auszuführen, von denen die erste nur zur Orientierung über das ungefähr zu verbrauchende Quantum Indigolösung dient, während der zweite und dritte Versuch, bei denen man gleich mit einem Male nahezu das ganze, zur Hervorrufung der bläulichgrünen Färbung erforderliche Quantum unter Umrühren zufließen läßt und nur die letzten $^1/_{10}$-ccm tropfenweise bis zur dauernden Färbung zugibt, zur eigentlichen Bestimmung dient. Die Indigolösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Soll in einem Wasser die Salpetersäure quantitativ bestimmt werden, so versetzt man 50 ccm des ersteren in einem Becherglase unter Umrühren

auf einmal mit 100 ccm chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure und läßt dann unter Umrühren zu dieser sehr heißen Mischung von der dem Wirkungswerte nach bekannten Indigolösung bis zur dauernd bläulichgrünen Färbung zufließen. Auch hier sind, wie oben erörtert, wenigstens zwei Bestimmungen auszuführen. Bei der einen Bestimmung ermittelt man möglichst annähernd die Menge der zu verbrauchenden Indigolösung, setzt diese dann bei der zweiten Bestimmung auf einmal zu der heißen Schwefelsäuremischung zu, und läßt schließlich nur die letzten $^1/_{10}$-ccm tropfenweise bis zur dauernden Färbung zufließen.

Stellt sich bei der quantitativen Bestimmung heraus, daß die angewandten 50 ccm Wasser mehr als 5 bis 6 mg N^2O^5 enthalten, so ist von demselben entsprechend weniger zur Untersuchung zu verwenden, und dieses Quantum dann mit reinem destilliertem Wasser bis auf 50 ccm zu verdünnen.

Die Berechnung der Resultate ist sehr einfach. Hat man auf 50 ccm Wasser z. B. 8 ccm Indigolösung, von der 4,7 ccm = 0,001 g N^2O^5 sind, gebraucht, so findet man die denselben entsprechende Salpetersäuremenge nach dem Ansatze:

$$4{,}7 : 0{,}001 = 8 : x;\ x = 0{,}001702\ N^2O^5$$

50 ccm des Wassers enthalten also 0,001 702 N^2O^5

1000 ccm = 0,034 04 g N^2O^5.

Die nach der vorstehenden Bestimmungsmethode ermittelten Werte sind ungenaue, wenn das zu prüfende Wasser sehr beträchtliche Mengen von leicht oxydierbaren Substanzen enthält. In solchen Fällen ist es zweckmäßiger, die Salpetersäure nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann oder von Ulsch zu bestimmen, obschon sich der nachteilige Einfluß der organischen Substanz meist nahezu durch vorherige Oxydation mittels Kaliumpermanganatlösung beseitigen läßt. Zu diesem Zwecke versetze man 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit $^1/_2$ ccm reiner Natronlauge und erhitze mit einer überschüssigen Menge von Kaliumpermanganatlösung 10 Minuten lang zum Kochen. Nach dem Abkühlen der noch rot gefärbten Mischung auf 80 bis 90° säuere man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, füge hierauf Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung zu und titriere schließlich mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung (s. S. 153). Die gesamte Flüssigkeit werde nach dem Erkalten bis auf 200 ccm verdünnt und hiervon 50 ccm, entsprechend 25 ccm des ursprünglichen Wassers, zur Bestimmung der Salpetersäure angewendet.

Die Bestimmungsmethode der Salpetersäure von Marx hat durch Mayrhofer (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 81) eine, den Verbrauch von konzentrierter reiner Schwefelsäure sehr vermindernde Modifikation erfahren. In der Hand des weniger Geübten hat sich jedoch nach den Erfahrungen des Verfassers dieses Buches das Verfahren von Marx meist mehr bewährt als das von Mayrhofer.

Genauer als mittels der Indigomethode läßt sich die Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von organischer Substanz, nach Ulsch (s. Salpetersäure), sowie mit Hilfe des von F. Schulze angegebenen, von F. Tiemann, sowie von E. Schmidt und C. Denner modifizierten Verfahrens[1]) bestimmen. Letztere Methode beruht auf einer

---

[1]) Zur Übung führe man zunächst eine Bestimmung mit einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt aus; 20 ccm einer Lösung von 4,5 g KNO^3: 1000 ccm müssen z. B. unter obigen Bedingungen 19,9 ccm NO (auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet) liefern.

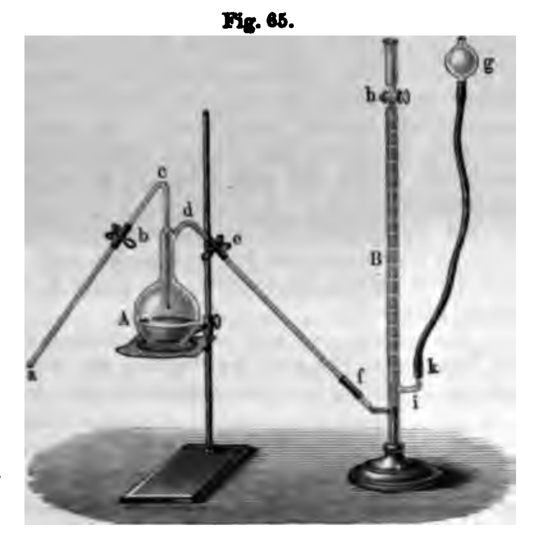
Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung zu Stickoxydgas, dessen Messung und Gewichtsbestimmung:

$$2\,HNO^3 + 6\,FeCl^2 + 6\,HCl = 2\,NO + 3\,Fe^2Cl^6 + 4\,H^2O$$

Salpetersäure Eisenchlorür Chlorwasserst. Stickoxyd Eisenchlorid Wasser.

Zur Ausführung dieser Bestimmung werden 50 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, je nach dem größeren oder geringeren Gehalte an Salpetersäure, in einer Schale auf 20 bis 30 ccm eingedampft und der Verdampfungsrückstand durch Einsaugen in das etwa 150 ccm fassende, oben durch Glas geschlossene Dennersche Kölbchen *A* (Fig. 65[1]) gebracht. Die Schale wird einige Male mit etwas destilliertem Wasser nachgespült und letzteres auf die gleiche Weise in das Kölbchen gebracht. Beim Einsaugen des Wassers wird die Röhre *cb* in die Flüssigkeit getaucht, während an der Röhre *de* gesaugt wird. Die Röhren *cb* und *de* werden hierauf durch zwei sehr gut schließende Kautschukschläuche mit den beiden Röhren *ba* und *ef* verbunden. Die beiden Kautschukschläuche sind durch Quetschhähne verschließbar. Das in dem Kölbchen befindliche Wasser wird jetzt auf dem Drahtnetze, bei offenen Röhren, wieder auf 20 bis 30 ccm eingedampft. Hierauf wird der Quetschhahn bei *e* geschlossen und die Röhre *def* mittels eines sehr gut schließenden Kautschukschlauches mit dem Schiffschen Sammelapparate *B* verbunden.

Fig. 65.



Der Schiffsche Apparat wird vorher bis *i* mit Quecksilber gefüllt und das Gefäß *g* an dem Ansatzrohre *k* mit einem Kautschukschlauche befestigt. Den Schiffschen Apparat füllt man dann so weit mit frisch ausgekochter, noch warmer 20- bis 30 prozentiger Natronlauge, daß das Gefäß *g* noch zum Teil gefüllt bleibt, wenn dasselbe etwas über den geöffneten Hahn *h* gehoben wird. Hierauf wird der Hahn *h* geschlossen und das Gefäß *g* ungefähr in der Höhe desselben auf einem Filtriergestelle befestigt. Der Quetschhahn bei *b* wird jetzt zunächst geschlossen, gleich darauf der bei *e* befindliche geöffnet und alsdann das Wasser in dem Kölbchen von neuem zum Sieden erhitzt.

Die jetzt in dem Schiffschen Apparate aufsteigenden und bei *h* sich ansammelnden Luftblasen werden von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Hahnes *h* und vorsichtiges Heben von *g* entfernt. Ist die in dem Apparate befindliche Natronlauge kurz vor dieser Operation ausgekocht und noch warm in den Schiffschen Apparat eingefüllt worden, so ist sehr bald alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben.

[1]) An Stelle des Dennerschen Kölbchens kann nötigenfalls auch ein Rundkolben, welcher mit doppelt durchbohrtem, entsprechend mit Glasröhren versehenem Stopfen verschlossen ist, verwendet werden.

Sobald sich in dem Schiffschen Apparate bei *h* keine Luftblasen mehr ansammeln, wird der Quetschhahn bei *e* geschlossen und gleich darauf der bei *b* geöffnet. Die bei *a* ausströmenden Wasserdämpfe leitet man sodann durch ein Gemisch gleicher Teile gesättigter, frisch bereiteter Eisenchlorürlösung und rauchender Salzsäure, um auch diese Flüssigkeit möglichst von Luft zu befreien. Ist das Wasser in dem Kolben auf ungefähr 5 ccm eingedampft, so wird auch der Quetschhahn bei *b* geschlossen und die Flamme dann sofort, zur Erzeugung eines negativen Druckes, entfernt. Hierauf läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahns bei *b* ungefähr 10 ccm des Gemisches aus Eisenchlorürlösung und Salzsäure in das Kölbchen eintreten.

Das Kölbchen wird jetzt, nachdem der Quetschhahn bei *b* zuvor wieder geschlossen ist, zunächst so lange erwärmt, bis der nötige positive Druck in demselben wieder vorhanden ist. Sobald dies der Fall ist, wird der Quetschhahn bei *e* geöffnet. Um den richtigen Augenblick hierzu mit Sicherheit zu erkennen, ersetzt man den Quetschhahn bei *e* durch den Druck der Finger, da man dann das Aufblähen des Gummischlauches deutlich fühlen kann. Das in dem Kölbchen befindliche Gemisch wird fast bis zur Trockne auf dem Drahtnetz eingedampft. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird zunächst der Quetschhahn bei *e* geschlossen und hierauf die Flamme sofort entfernt. Sobald in *A* wieder ein negativer Druck entstanden ist, läßt man durch *abc* in der schon beschriebenen Weise noch einmal etwa 5 ccm des aus Eisenchlorür und rauchender Salzsäure bestehenden Gemisches in das Kölbchen eintreten und verfährt dann wieder, wie oben angegeben worden ist. Hat man auch das zweite Mal das in *A* befindliche Gemisch fast bis zur Trockne eingekocht, so hat sich alles Stickoxyd in dem Schiffschen Apparate bei *h* angesammelt.

Mit dem Ablesen des Gasvolumens wartet man mindestens eine Stunde, damit es die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. Vor dem Ablesen wird durch Senken des Gefäßes *g* in *g* und *B* ein gleich hohes Flüssigkeitsniveau hergestellt.

Das Gasvolumen wird unter Berücksichtigung des Barometerstandes (*B*), der Temperatur (*T*) und der Tension des Wasserdampfes (*t*) auf trockenes Gas von 0° bei 760 mm Barometerstand nach der Formel:

$$V' = \frac{V.(B-t).273}{760.(273+T)}$$

umgerechnet. In letzterer bezeichnet V' das Gasvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volumen desselben bei der Temperatur *T*, dem Barometerstand *B* und der Tension *t*.

Die Tension des Wasserdampfes (*t*) beträgt bei den hier in Frage kommenden Temperaturen (*T*):

Temperatur (*T*)	Tension (*t*)	Temperatur (*T*)	Tension (*t*)
10° C	9,2 mm	17° C	14,4 mm
11° „	9,8 „	18° „	15,3 „
12° „	10,5 „	19° „	16,3 „
13° „	11,2 „	20° „	17,4 „
14° „	11,9 „	21° „	18,5 „
15° „	12,7 „	22° „	19,7 „
16° „	13,5 „	23° „	20,4 „

Aus dem reduzierten Gasvolumen berechnet man schließlich die in der angewandten Menge Wasser enthaltene Salpetersäure. 1 ccm Stickoxydgas wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001 3402 g; da nun 2 Mol. NO

(60 Tle.) 1 Mol. N^2O^5 (108 Tln.) entsprechen, so entspricht 1 ccm Stickoxydgas von 0° und 760 mm Barometerstand 0,002412 g Salpetersäure (N^2O^5):

$$60 : 108 = 0{,}0013402 : x;\ x = 0{,}002412.$$

Zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure im Wasser läßt sich folgendes, von G. Loof angegebenes Verfahren benutzen: Man bereitet sich eine wässerige Lösung von 1,872 g reinen, getrockneten Kaliumnitrats zu 1000 ccm, welche somit 1 g N^2O^5 in 1000 ccm enthält, und stellt sich hiermit Lösungen von N^2O^5 1 : 5000, 1 : 10,000, 1 : 20,000, 1 : 50,000 und 1 : 100,000 her. Je 5 ccm dieser Lösungen werden mit 0,02 g Natriumsalicylat und hierauf mit 10 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure derartig versetzt, daß letztere sich unter die wässerige Lösung schichtet (durch langsames Herabfließenlassen an der Wandung des Reagenzglases). Durch langsames Schwenken des Glases bewirkt man alsdann die Mischung beider Flüssigkeiten und erhält hierdurch bei einem Gehalt an N^2O^5 von 1 : 5000 eine rote, von 1 : 10000 eine rotgelbe, von 1 : 20000 eine rötlichgelbe, von 1 : 50000 eine gelbliche, von 1 : 100000 eine sehr blaßgelbliche Färbung. Zur Ermittelung des Salpetersäuregehaltes in einem zu untersuchenden Wasser behandelt man 5 ccm desselben in einem gleich weiten Reagenzglase wie obige Probeflüssigkeiten und vergleicht die entstehende Färbung mit denen, welche in jenen Lösungen von bekanntem N^2O^5-Gehalte aufgetreten sind. Enthält das zu prüfende Wasser mehr als 1 g N^2O^5 in 5000 ccm, so ist dasselbe entsprechend mit reinem, destilliertem Wasser noch zu verdünnen.

Die Kriegs-Sanitätsordnung vom Jahre 1878 läßt den Salpetersäuregehalt im Trinkwasser auf kolorimetrischem Wege mit Brucinlösung bestimmen. Zu diesem Zwecke werden drei Tropfen des zu untersuchenden Wassers in einem Porzellanschälchen mit drei Tropfen Brucinlösung (1 : 500) gemischt und hierauf in dieses Gemisch vorsichtig tropfenweise reine konzentrierte Schwefelsäure derartig einfließen gelassen, daß sich in demselben eine möglichst scharf begrenzte Zone bildet. Ist Salpetersäure in dem zu prüfenden Wasser in erheblicherer Menge enthalten, so wird eine deutlich gefärbte rote Zone auftreten. Zur Kontrolle versetze man drei Tropfen Salpeterlösung (0,04 g KNO^3 = 0,0213 g N^2O^5 im Liter) in gleicher Weise mit Brucinlösung und konzentrierter Schwefelsäure. Tritt in dem zu prüfenden Wasser eine stärkere Färbung auf als in der Salpeterprobelösung, so ist dasselbe als zu salpetersäurehaltig zu beanstanden.

Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob sich der Salpetersäuregehalt des zu untersuchenden Wassers innerhalb der üblichen Grenzwerte von 4 bis 10 mg N^2O^5 im Liter bewegt, so hat man nur die Färbung zu vergleichen, welche drei Tropfen des zu untersuchenden Wassers und je drei Tropfen der Salpeterprobelösungen mit 4 und 10 mg N^2O^5 im Liter, bezüglich mit 7,5 und 18,7 mg KNO^3 im Liter, unter obigen Bedingungen mit Brucinlösung liefern.

4. Chlor. Die quantitative Bestimmung des Chlors kann sowohl auf gewichtsanalytischem, als auch auf maßanalytischem Wege ausgeführt werden.

a) Gewichtsanalytisch. Diese Bestimmungsmethode beruht auf der Fällbarkeit der löslichen Chlorverbindungen in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat in Gestalt von Chlorsilber, z. B.:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO^3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumnitrat.}}{NaNO^3}$$

Je nach der Menge des vorhandenen Chlors werden 500 bis 1000 ccm Wasser in einem Becherglase, ohne vorheriges Eindampfen, mit Salpetersäure an-

gesäuert und mit so viel Silbernitratlösung versetzt, als nach kräftigem Umrühren noch eine Fällung von Chlorsilber eintritt. Letzteres werde nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Opalisierung mehr zu bemerken ist, und getrocknet. Das getrocknete Chlorsilber ist sodann möglichst vollständig von dem Filter abzulösen, in einen gewogenen Porzellantiegel zu bringen und vereint mit der durch Verbrennen des Filters in einer Platinspirale[1]) erhaltenen Filterasche mit zwei bis drei Tropfen Salzsäure und ebenso viel Salpetersäure zu durchfeuchten, um das teilweise durch die Einwirkung des Lichtes usw. reduzierte Chlorsilber vollständig wieder in Chlorsilber überzuführen. Nachdem die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade verjagt und sodann das Chlorsilber auf einer kleinen Flamme bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt worden ist, wird dasselbe, nach dem Erkalten im Exsikkator, gewogen. Die Berechnung des Chlors ergibt sich nach folgendem Ansatze: Angenommen, 1000 ccm Wasser haben, nach Abzug der Filterasche, 0,35 Chlorsilber ergeben, so verhält sich:

$$\underset{143,5}{AgCl} : \underset{35,5}{Cl} = 0,35 : x; \quad x = 0,0865 \text{ Cl.}$$

b) Maßanalytisch. Die Bestimmung des gebundenen Chlors in neutraler Lösung nach Mohr beruht auf der Eigenschaft einer Auflösung von Silbernitrat, bei Gegenwart von Kaliumchromat, zunächst alle Chlorverbindungen als Chlorsilber abzuscheiden, und erst nachdem die letzte Spur davon gefällt ist, rotes, durch die Färbung erkennbares Silberchromat zu bilden:

$NaCl$	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	+	$NaNO^3$
Chlornatrium		Silbernitrat		Chlorsilber		Natriumnitrat
K^2CrO^4	+	$2\,AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2\,KNO^3$
Kaliumchromat		Silbernitrat		Silberchromat		Kaliumnitrat

Zur Ausführung dieser Bestimmung sind an Lösungen erforderlich:

α) Eine Auflösung von 17 g reinsten Silbernitrats in Wasser zu 1 Liter (vor Licht geschützt aufzubewahren, vgl. $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung). 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,00355 g Chlor (Cl).

β) Eine Lösung von chlorfreiem Kaliumchromat, ungefähr im Verhältnis 1 : 20 bereitet.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 200 bis 500 ccm des betreffenden Wassers in einem Becherglase mit einigen Tropfen der Kaliumchromatlösung versetzt (bis zur schwach gelblichen Färbung), und sodann aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange von der Silberlösung tropfenweise zufließen gelassen, bis eine bleibende blaßrötliche Färbung eintritt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist alsdann nur mit 0,00355 zu multiplizieren, um die entsprechende Menge Chlor zu erhalten.

Angenommen, es seien 500 ccm Wasser zur Untersuchung angewandt, zur Titration 6 ccm Silberlösung verbraucht, so ergibt sich $6 \times 0,00355 = 0,02130$ g Chlor, in 1000 ccm Wasser also 0,0426 g Chlor.

Bei chlorarmem Wasser, sowie bei Wasser, welches reich an Kohlensäure oder an organischer Substanz ist, ist das gewichtsanalytische Verfahren dem maßanalytischen vorzuziehen.

---

[1]) Das Verbrennen des Filters darf nur soweit fortgesetzt werden, bis ein lockeres, graues Skelett verbleibt; bei weiterem Erhitzen bildet sich leicht ein, an den Platindraht anschmelzendes Silberkügelchen.

5. **Schwefelsäure.** Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht auf gewichtsanalytischem Wege in Gestalt von Baryumsulfat, und zwar durch Fällung mit Chlorbaryum in heißer, salzsaurer Lösung:

$$CaSO^4 + BaCl^2 = CaCl^2 + BaSO^4$$

Calciumsulfat Chlorbaryum Chlorcalcium Baryumsulfat.

Zu diesem Behufe werden 500 bis 1000 ccm Wasser entweder unmittelbar, oder nachdem sie durch Eindampfen auf ein kleineres Volum gebracht sind, mit Salzsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und dann mit heißer Chlorbaryumlösung im geringen Überschusse versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen ist die klare Flüssigkeit, möglichst ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt zu gießen, der Niederschlag dann im Becherglase noch zwei- bis dreimal mit kochendem Wasser anzurühren, schließlich auf dem nämlichen Filter zu sammeln und so lange mit kochendem Wasser zu waschen, bis im Filtrat Silbernitratlösung keine Opalisierung mehr hervorruft. Das getrocknete Baryumsulfat ist sodann in einen gewogenen Tiegel zu bringen, im Verein mit dem in der Platinspirale verbrannten Filter zu glühen und zu wägen.

Die Menge der Schwefelsäure ergibt sich, angenommen, es seien aus 500 ccm Wasser 0,210 g $BaSO^4$ erhalten, nach dem Ansatze:

$$\underset{233,4}{BaSO^4} : \underset{80}{SO^3} = 0,21 : x; \quad x = 0,072\ SO^3,$$

1000 ccm Wasser enthalten also 0,144 g SO^3.

6. **Härte.** Die Härte eines Wassers wird bedingt durch die Menge der in demselben gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, indem dieselben die Eigenschaft besitzen, beim Zusammenbringen mit Seifenlösung Niederschläge von unlöslichen Calcium- und Magnesiumseifen zu bilden. Es wird daher die Wirkung der Seifenlösung erst dann zur Geltung kommen, d. h. das Wasser nach dem Schütteln damit einen dichten Schaum bilden, nachdem durch die Seife die Calcium- und Magnesiumsalze vollständig ausgefällt sind. Die Härte eines Wassers ist somit direkt proportional der Menge der darin vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze und deren Menge wieder proportional dem zur Schaumbildung erforderlichen Volum Seifenlösung (bei geeigneter Verdünnung). Die Menge der Calcium- und Magnesiumsalze muß sich daher annähernd genau mit einer Seifenlösung bestimmen lassen, die man auf eine Lösung dieser Salze von bekanntem Gehalt eingestellt hat. Die Härte wird bemessen nach sogenannten Härtegraden, wobei die Magnesiumsalze in Rücksicht auf die geringe Verschiedenheit der Atomgewichte einfach mit als Calciumverbindungen in Rechnung gezogen werden. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Tl. Calciumoxyd (CaO) in 100000 Tln. Wasser, ein französischer Härtegrad = 1 Tl. Calciumcarbonat ($CaCO^3$) in 100000 Tln. Wasser, ein englischer Härtegrad = 1 Tl. Calciumcarbonat ($CaCO^3$) in 70000 Tln. (1 Gallone) Wasser:

Deutsch. H.-G.		Franz. H.-G.		Engl. H.-G.
1 CaO — 100000 H^2O		1 $CaCO^3$ — 100000 H^2O		1 $CaCO^3$ — 70000 H^2O
0,56 D. H.-G.	=	1 F. H.-G.	=	0,7 E. H.-G.

Zur Härtebestimmung nach Wilson, nach dessen Methode die Calcium- und Magnesiumsalze behufs Erzielung genauerer Resultate erst durch Alkalicarbonatlösung in kohlensaure Verbindungen übergeführt werden, sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Eine Kalklösung von bekanntem Gehalt, zu bereiten durch Auflösen von 0,214 g reinen, getrockneten Calciumcarbonats in einer genügenden Menge Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes

mit destilliertem Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu 1000 ccm. Da nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO^3\ (100,1)} \quad : \quad \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO\ (56,1)}$$

$$100,1 : 56,1 = 0,214 : x; \quad x = 0,120$$

die angewandten 0,214 g Calciumcarbonat 0,120 g Calciumoxyd entsprechen, so enthalten:

1000 ccm Kalklösung . . . . . 0,120 CaO
100 „ „ . . . . . 0,012 CaO.

b) Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumbicarbonat (1 Tl. auf 4 Tle. Wasser).

c) Eine alkoholische Seifenlösung, dargestellt aus 10 g gut getrockneter Natronölseife (*Sapo medicatus* oder *Sapo venetus*) in 1 Liter Alkohol von 86 Gew.-Proz. Von der so erhaltenen filtrierten Lösung sind 200 Gew.-Tle. mit 150 Gew.-Tln. Wasser und 130 Gew.-Tln. Alkohol von 48 Gew.-Proz. zu verdünnen und diese Flüssigkeit dann gegen obige Kalklösung einzustellen. Zu diesem Behufe werden 100 ccm der Kalklösung in eine mit Glasstopfen verschließbare, 300 bis 400 ccm fassende Flasche gebracht, dazu 10 ccm jener kalt gesättigten Kaliumbicarbonatlösung gesetzt und dann sofort aus einer Bürette so viel Seifenlösung zugelassen, bis nach kräftigem Umschütteln ein fünf Minuten lang stehenbleibender, 1 cm hoher, dichter Schaum entsteht. Zum besseren Erkennen des zu erzielenden normalen Seifenschaumes empfiehlt es sich, in einer zweiten Flasche von gleicher Größe 100 ccm destillierten Wassers zum Vergleich mit 10 ccm Kaliumbicarbonatlösung und 1 ccm Seifenlösung zu schütteln. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate ist es ferner erforderlich, daß das zur Schaumbildung nötige Quantum Seifenlösung unmittelbar nach Zusatz der Kaliumbicarbonatlösung möglichst rasch und möglichst auf einmal zugesetzt werde, da anderenfalls durch die allmählich eintretende Ausscheidung des gebildeten Calcium- und Magnesiumcarbonats die Härtebestimmung zu einer ungenauen gemacht wird. Der ersten Bestimmung lasse man daher noch eine zweite folgen, bei der das bei jener ermittelte Quantum Seifenlösung auf einmal zugefügt und hierauf nur der letzte Rest allmählich bis zur normalen Schaumbildung zugesetzt wird.

Man liest die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab und verdünnt danach das Gesamtquantum der Seifenlösung so weit mit Alkohol von 48 Gew.-Proz., daß 36 ccm dieser verdünnten Lösung mit jenen 100 ccm Kalklösung Schaum geben. Also:

36 ccm Seifenlösung = 100 ccm Kalklösung = 0,012 CaO
3 „ „ = 8,33 „ „ = 0,001 CaO.

3 ccm der verdünnten Seifenlösung entsprechen somit 0,001 g CaO in 100 ccm oder 1 Tl. CaO in 100000 Tln. Wasser = 1 deutschen Härtegrade.

Soll mit der in der angegebenen Weise eingestellten Seifenlösung die Härte eines Wassers bestimmt werden, so sind 100 ccm des letzteren (frisch geschöpft) ebenfalls in einer Flasche mit 10 ccm gesättigter Kaliumbicarbonatlösung, und dann unmittelbar mit so viel Seifenlösung zu versetzen, bis nach dem Schütteln ein bleibender Schaum entsteht. Je 3 ccm der bei einem zweiten Versuche (vgl. oben) verbrauchten Seifenlösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrade, d. h. 1 Tle. CaO in 100000 Tln. Wasser. Wären also 30 ccm Seifenlösung verbraucht worden, so läge ein Wasser von 10 Härtegraden vor.

Da die Menge der Seifenlösung nur innerhalb gewisser Grenzen dem Kalkgehalt proportional ist, so hat man von solchem Wasser, bei dem mehr

als 36 ccm Seifenlösung zur Schaumbildung erforderlich sind, entweder verhältnismäßig weniger für die Probe zu verwenden, oder man hat es zuvor mit destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen.

Bei sehr harten, besonders an Magnesiumsalzen reichen Wässern läßt sich zur Härtebestimmung mit gutem Erfolg das Wartha-Peterssche Verfahren anwenden: 100 ccm Wasser werden nach Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Alizarinlösung (1 : 100) in der Siedehitze in einem Erlenmeyerschen Kolben tropfenweise mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure versetzt, bis die zwiebelrote Färbung in Gelb übergeht und auch nach anhaltendem Kochen nicht zurückkehrt. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure 0,002805 g CaO entspricht, so ergibt sich die temporäre, den gelösten Carbonaten und Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums entsprechende Härte in deutschen Härtegraden direkt durch Multiplikation der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure mit 2,805. Hierauf versetze man das in obiger Weise neutralisierte Wasser mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge und 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung (5,3 g Na^2CO^3 : 1000 ccm), bzw. mit einem Überschuß dieser Lösungen, koche die Mischung einige Minuten lang, lasse dann abkühlen und fülle die Mischung auf 200 ccm auf. Nach dem Absetzen filtriere man durch ein trockenes Filter und bestimme in 100 ccm des Filtrats (= 50 g des ursprünglichen Wassers) unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator (vgl. Pottasche) den Überschuß an Alkali ($NaOH + Na^2CO^3$) mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure.

Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung entspricht, so sind die bei dieser Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal Salzsäure nur von den angewendeten 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung abzuziehen, um die für 50 ccm Wasser zur Ausfällung des Calciums und Magnesiums erforderlich gewesene Menge $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung in Cubikcentimetern zu finden. Multipliziert man hierauf diese Cubikcentimeterzahl mit 2 (entsprechend 100 ccm Wasser) und dann mit 2,805, so ergibt sich die Gesamthärte des untersuchten Wassers in deutschen Härtegraden, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung 0,002805 g CaO entspricht.

Behufs genauer Ermittelung der Menge der Calcium- und Magnesiumsalze, welche in dem zu untersuchenden Wasser enthalten sind, ist es erforderlich, dieselben auf gewichtsanalytischem Wege quantitativ zu bestimmen (s. quantitative Bestimmung des Calciums und des Magnesiums). Zu diesem Zwecke scheide man aus 500 bis 1000 ccm frisch geschöpften Wassers zunächst das Calcium als Calciumoxalat aus und bestimme dann im Filtrate das Magnesium. Die Summe des Calcium- und Magnesiumoxyds, CaO + MgO, übersteige 0,18 g pro Liter nicht. Ist die Menge des gefundenen MgO beträchtlich, so ist dieselbe bei der Berechnung der Härtegrade auf CaO umzurechnen.

Als Gesamthärte oder absolute Härte bezeichnet man die bei der nach obigen Angaben ausgeführten Prüfung des frisch geschöpften Wassers sich ergebende Härte, als permanente oder bleibende Härte die des gekochten Wassers. Die Differenz zwischen diesen beiden Härten ist die temporäre oder vorübergehende Härte. Durch Kochen wird die Härte des Wassers vermindert, da der hierdurch bedingte Verlust an freier und halbgebundener Kohlensäure eine Ausscheidung des als Bicarbonat gelösten Calcium- und Magnesiumcarbonats verursacht.

7. Ammoniak. Obschon im allgemeinen die qualitative Prüfung auf Ammoniak und Ammoniaksalze für die Beurteilung eines Trinkwassers ausreichend ist, so kann es doch bisweilen von Interesse sein, wenigstens an-

nähernd den Gehalt daran auch quantitativ zu bestimmen. Es geschieht dies kolorimetrisch in folgender Weise:

Außer dem Neßlerschen Reagens (s. S. 147) ist hierzu noch eine sehr verdünnte, frisch bereitete Lösung von reinem, zuvor getrocknetem Chlorammonium, 0,157 g in 1 Liter destillierten Wassers, erforderlich. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,05 mg freien Ammoniaks (NH^3), da nach der Gleichung:

$$\underset{53,5}{NH^4Cl} : \underset{17}{NH^3} = 0,157 : x; \quad x = 0,05\ NH^3$$

1000 ccm 0,05 g NH^3, mithin 1 ccm 0,00005 g oder 0,05 mg NH^3 enthalten.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm des betreffenden Wassers mit 2 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Natronlauge versetzt und hiervon, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, 100 ccm in einem farblosen Zylinder von 3 bis 5 cm Weite mit 1 ccm Neßlerschem Reagens gemischt. Je 100 ccm ammoniakfreien, destillierten Wassers, welche in Zylindern derselben Weite mit

0,2 ccm	Chlorammoniumlösung	= 0,01 mg NH^3
0,5 „	„	= 0,025 „ NH^3
1,0 „	„	= 0,05 „ NH^3
2,0 „	„	= 0,1 „ NH^3

vermischt sind, werden dann gleichzeitig je mit 1 ccm Neßlerschem Reagens versetzt. Die in diesen vier Zylindern zu beobachtende Gelbfärbung wird dann innerhalb derselben Zeit mit der Färbung verglichen, welche in dem zu untersuchenden Wasser entstanden ist, und so wenigstens annähernd ermittelt, mit welchem Ammoniakgehalte dieselbe übereinstimmt. Es wird sich empfehlen, die Zylinder auf ein Blatt weißes Papier zu setzen und gegen dasselbe die Färbungen zu betrachten.

Diese Bestimmung ist jedoch nur für Ammoniakmengen, welche zwischen 0,005 und 0,1 mg NH^3 liegen, brauchbar. Ist in dem zu untersuchenden Wasser mehr Ammoniak vorhanden, die Färbung also intensiver als die des chlorammoniumreichsten Probezylinders, so ist das betreffende Wasser noch mit $^1/_4$, $^1/_2$, oder dem gleichen Volum destillierten, ammoniakfreien Wassers zuvor zu verdünnen, oder es sind 500 ccm bis 1 Liter, unter Zusatz von gebrannter Magnesia, der Destillation zu unterwerfen; das Destillat ist in $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aufzufangen und der Überschuß zurückzutitrieren (siehe Ammoniakbestimmung).

Soll in dem Wasser auch das sogenannte Albuminoid-Ammoniak, d. h. das Ammoniak, welches leicht zersetzliche organische Stickstoffverbindungen liefern, bestimmt werden, so kocht man 1 bis 2 Liter davon mit gebrannter Magnesia am Rückflußkühler, bis alles fertig gebildete Ammoniak ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten fügt man alsdann 100 ccm einer Lösung zu, welche 200 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, und kocht damit mehrere Stunden lang am Rückflußkühler. Das hierbei entwickelte Ammoniak ist in $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aufzufangen und durch Rücktitration zu bestimmen. Bei der leichten Zersetzbarkeit der stickstoffhaltigen organischen Stoffe wird durch das Kochen mit gebrannter Magnesia meist schon ein kleiner Teil derselben, unter Abspaltung von Ammoniak, zersetzt.

8. Salpetrige Säure. Mit der Bestimmung der salpetrigsauren Salze verhält es sich ähnlich wie mit der des Ammoniaks. Auch hier genügt der qualitative Nachweis unter Angabe der Zeit, nach deren Verlauf eine deutliche Blaufärbung bei Anwendung von Jodkaliumstärkekleister, oder Gelbfärbung bei Benutzung von Metadiamidobenzollösung zu bemerken war, und

zwar ob sofort, oder erst nach 5, 10, 15, 30, 45 Minuten, oder nach einer Stunde. Die erst nach Verlauf von 10 Minuten eintretenden Färbungen sind für den Nachweis der salpetrigen Säure ohne Belang, da dieselben nach dieser Zeit auch unter dem Einfluß der Atmosphäre eintreten können. Soll eine annähernde Schätzung der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure bewirkt werden, so könnte dies ähnlich geschehen wie bei der Bestimmung des Ammoniaks, unter Benutzung einer sehr verdünnten Lösung von reinem Kaliumnitrit, vielleicht 0,0225 g auf 1000 ccm, wovon 1 ccm 0,01 mg oder 0,00001 g Salpetrigsäureanhydrid (N^2O^3) enthalten würde. Es würden dann 100 ccm von dem zu prüfenden Wasser in einem Zylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und 2 ccm Jodkaliumstärkekleister bzw. 2 ccm Metadiamidobenzollösung (s. S. 149) zu versetzen und die entstehende Färbung, unter Berücksichtigung der Zeit, zu vergleichen sein mit derjenigen eines reinen Wassers, dem je 0,2, 0,5, 1,0 und 2 ccm jener Kaliumnitritlösung und eine gleiche Menge obiger Reagenzien zugefügt ist.

Beträchtlichere Mengen von salpetriger Säure lassen sich durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine Lösung von 0,3162 g Kaliumpermanganat zu 1 Liter.

b) Eine obiger Lösung entsprechende Auflösung von 3,919 g Ferro-Ammoniumsulfat: $FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$, zu 1 Liter, von welcher 10 ccm : 10 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprechen (s. Chamäleonlösung).

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 10 ccm obiger Permanganatlösung (bzw. mit einem Überschuß davon) und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Hierauf fügt man 10 ccm obiger Ferro-Ammoniumsulfatlösung zu und titriert den Überschuß davon mit der Permanganatlösung (0,3162 : 1000) bis zur bleibenden Blaßrosafärbung zurück. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter Permanganatlösung sind auf N^2O^3 nach nachstehender Gleichung zu berechnen (1 ccm Permanganatlösung = 0,00019 g N^2O^3):

$$4KMnO^4 + 5N^2O^3 + 6H^2SO^4 = 10HNO^3 + 4MnSO^4 + 2K^2SO^4 + H^2O$$

632,4	380
316,2 g	190 g
0,3162 g	0,190 g
1000 ccm	0,190 g
1 ccm	0,00019 g

Wird diese Titration bei 15° C vorgenommen, so wirkt die organische Substanz kaum schädlich ein. Schwefelwasserstoff würde dagegen die Bestimmung unbrauchbar machen.

9. Schwefelwasserstoff. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auf maßanalytischem Wege beruht auf der Wechselwirkung, welche einesteils zwischen Jod und Schwefelwasserstoff, anderenteils zwischen Jod und Natriumthiosulfat nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$H^2S + J^2 = 2HJ + S$$

Schwefelwasserstoff (34) + Jod (254) = Jodwasserstoff + Schwefel

$$J^2 + 2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$

Jod (254) + Natriumthiosulfat (496) = Jodnatrium + Natriumtetrathionat + Wasser

Wird daher zu schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ein abgemessenes Quantum Jodlösung von bekanntem Gehalt gesetzt, so wird ein Teil des

Jods in Jodwasserstoff verwandelt; das unzersetzt gebliebene Jod kann alsdann durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt und aus der Differenz die durch den Schwefelwasserstoff zersetzte Jodmenge, bezüglich die Menge des Schwefelwasserstoffs selbst, durch Rechnung leicht ermittelt werden.

An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. dort): wässerige Lösung von 2,48 g reinen Natriumthiosulfats zu 1 Liter.

b) Eine obiger Lösung entsprechende $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung (s. dort): wässerige Lösung von 1,27 g reinen Jods zum Liter.

Nach obigen Gleichungen setzen sich um:

496 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	254 g	. . . . J	=	34 g	H^2S
248 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	127 g	. . . . J	=	17 g	H^2S
2,48 g	$(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	1,27 g	. . . J	=	0,17 g	H^2S
oder 1000 ccm	Lösung	=	1000 ccm	Lösung	=	0,17 g	H^2S
1 ccm	„	=	1 ccm	„	=	0,00017 g	H^2S.

Jedes Cubikcentimeter Jodlösung, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, entspricht somit 0,00017 g des letzteren. Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 10 ccm Jodlösung (oder so viel, daß eine starke Färbung bewirkt wird) versetzt und sodann, nach 10 Minuten langem Stehen, aus einer Bürette so viel Natriumthiosulfatlösung langsam zugesetzt, daß die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Auch hier wird es sich empfehlen, gegen Ende der Reaktion etwas Stärkekleister zuzusetzen und das betreffende Gefäß (Kolben oder Becherglas) auf weißes Papier zu stellen. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung von den anfänglich zugesetzten Cubikcentimetern Jodlösung ab, so ergibt die Differenz diejenige Menge Jodlösung, welche durch den vorhandenen H^2S zersetzt war. Da aber 1 ccm Jodlösung = 0,00017 g H^2S entspricht, so ist nur jene Differenz hiermit zu multiplizieren, um zu erfahren, wieviel Schwefelwasserstoff in den angewandten Cubikcentimetern Wasser enthalten war.

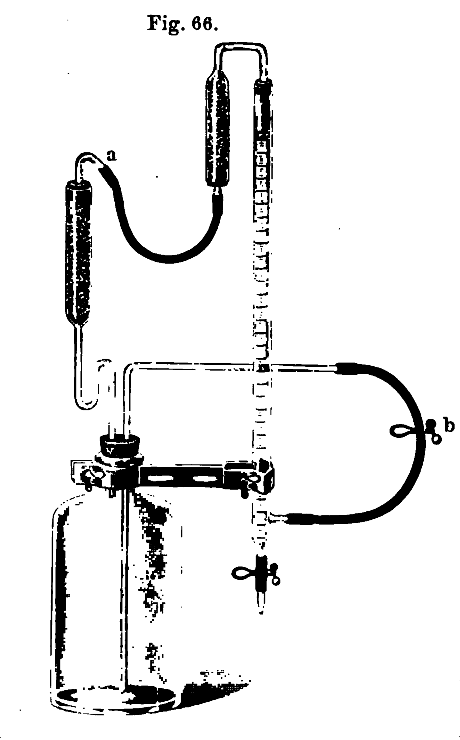


Fig. 66.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Wasser kann auch unter Anwendung einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid zur Ausführung gelangen (s. Schwefelwasserstoff).

10. a) **Freie und halbgebundene Kohlensäure.** Die in dem Trinkwasser vorhandene Kohlensäure findet sich darin teils frei, d. h. ungebunden, in demselben aufgelöst, teils in Gestalt sogenannter lose oder halbgebundener Kohlensäure, d. h. verwendet, um die kohlensauren Verbindungen des Calciums und Magnesiums, welche an und für sich in Wasser unlöslich sind, in Gestalt von sauren kohlensauren Salzen (Bicarbonaten) in Lösung zu halten, und schließlich fest gebunden an Calcium und Magnesium, in Gestalt von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Um die freie und halbgebundene Kohlensäure maßanalytisch zu bestimmen, bedient man sich des gelösten Baryumhydroxyds — Barytwassers —, welches die Eigenschaft besitzt, die Kohlensäure in Gestalt von unlöslichem Baryumcarbonat zu binden:

$Ba(OH)^2$	+	CO^2	=	$BaCO^3$	+	H^2O
Baryumhydroxyd		Kohlensäure		Baryumcarbonat		Wasser.
(171,4)		(44)				

Kennt man einesteils den Gehalt eines solchen Barytwassers an $Ba(OH)^2$, andererseits das Sättigungsverhältnis desselben zu einer titrierten Säure, so kann man den dem betreffenden Wasser zugesetzten Überschuß an Barytwasser, d. h. das durch die Kohlensäure nicht veränderte Quantum desselben, leicht durch Rücktitration mit jener Säure finden und so aus der Differenz die Menge der Kohlensäure berechnen.

An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine Lösung von etwa 25 g kristallisierten Baryumhydroxyds [$Ba(OH)^2 + 8H^2O$] in einem Liter Wasser, welche bei häufigerem Gebrauche nach der Filtration in einer geeigneten, mit Kalirohr[1]) versehenen Flasche (Fig. 66), aufbewahrt wird.

b) Eine $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (3,65 g H Cl : 1000 ccm).

Die $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure wird zunächst gegen das Barytwasser eingestellt und hierdurch ermittelt, wieviel $Ba(OH)^2$ in 1 ccm des letzteren enthalten ist. Die zur Aufnahme des Barytwassers bestimmten Büretten sind oben ebenfalls mit einem Kalirohre versehen[2]). Zur gegenseitigen Einstellung werden 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure in einem Erlenmeyerschen Kolben mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) versetzt und alsdann aus der Bürette so viel Barytwasser unter Umschwenken zugefügt, bis die Flüssigkeit eine Blaßrosafärbung angenommen hat. Die verbrauchten Cubikcentimeter Barytwasser sind zu notieren und daraus der Gehalt des Barytwassers an Baryumhydroxyd zu berechnen.

Angenommen, 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl haben zur Sättigung 7 ccm Barytwasser erfordert, so ergibt sich der Gehalt an Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2$, nach folgender Gleichung:

$$\underset{(73)}{2\,HCl} + \underset{(171,4)}{Ba(OH)^2} = BaCl^2 + 2\,H^2O$$

$$73 : 171,4 = 0,0365 : x; \quad x : 0,0857\ Ba(OH)^2.$$

Die verbrauchten 7 ccm Barytwasser enthalten somit 0,0857 g $Ba(OH)^2$.

---

[1]) Rohr, welches zur Abhaltung der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd oder mit gekörntem Natronkalk gefüllt ist.

[2]) Um die Bürette mit Barytwasser zu füllen, ziehe man den Kautschukschlauch bei *a* ab und sauge an demselben, nachdem man den Quetschhahn bei *b* geöffnet hat.

Zur eigentlichen Ausführung der Kohlensäurebestimmung werden 100 ccm des zu untersuchenden, frisch geschöpften Wassers in einem verschließbaren zylindrischen Gefäße mit 8 ccm gesättigter Chlorbaryumlösung — um die Sulfate in Chloride zu verwandeln —, ferner mit 2 ccm gesättigter Chlorammoniumlösung — um die Magnesiumverbindungen in Lösung zu halten —, sowie mit 40 ccm jenes eingestellten, aus der Bürette abgemessenen Barytwassers gemischt und die jetzt 150 ccm betragende Flüssigkeit in dem gut verschlossenen Gefäße so lange der Ruhe überlassen, bis der entstandene Niederschlag sich vollkommen kristallinisch abgesetzt hat. Von der geklärten Flüssigkeit werden sodann 50 ccm vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, mittels einer Pipette abgehoben, dieselben schnell in ein Erlenmeyersches Kölbchen gebracht, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und hierauf so viel von der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aus einer Bürette zugefügt, bis die Färbung aus Rot in Farblos übergegangen ist. Aus der Menge der zur Neutralisation verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist alsdann das überschüssige Baryumhydroxyd und hieraus auch die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure zu berechnen. Denn wird die auf diese Weise ermittelte Menge des Baryumhydroxyds mit 3 multipliziert —, da ja von 150 ccm obiger Flüssigkeit = 100 ccm des ursprünglichen Wassers nur $^1/_3$ = 50 ccm verwendet waren — und dieser Wert von der Gesamtmenge des in den angewendeten 40 ccm Barytwasser überhaupt vorhanden gewesenen Baryumhydroxyds abgezogen, so muß die Differenz diejenige Baryumhydroxydmenge liefern, welche durch die freie und halbgebundene Kohlensäure der angewendeten 100 ccm Wasser als Baryumcarbonat ausgeschieden war, und andererseits sich hieraus auch diese Menge Kohlensäure leicht berechnen lassen. Angenommen, es seien zur Neutralisation jener 50 ccm Flüssigkeit 11,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure verbraucht, so würde dies, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 0,00365 g HCl) 0,00857 g $Ba(OH)^2$ sättigt (s. S. 167), einem Überschuß an Baryumhydroxyd von 0,0977 g $Ba(OH)^2$ oder in der ganzen, 150 ccm betragenden Menge, von

$$3 \times 0{,}0977 = 0{,}2931 \text{ g } Ba(OH)^2$$

entsprechen.

Wie oben ermittelt, enthalten 7 ccm Barytwasser 0,0857 g $Ba(OH)^2$, die zur Abscheidung der Kohlensäure angewandten 40 ccm enthielten somit 0,4897 g $Ba(OH)^2$:

$$7 : 0{,}0857 = 40 : x; \quad x = 0{,}4897.$$

Davon waren nach vorstehender Rechnung 0,2931 g unzersetzt geblieben, es muß also die durch die freie und halbgebundene Kohlensäure als Baryumcarbonat abgeschiedene Menge Baryumhydroxyd 0,4897 — 0,2931 = 0,1966 g betragen. Hieraus ergibt sich die freie und halbgebundene Kohlensäure, welche in den angewandten 100 ccm Wasser enthalten war, nach der Gleichung:

$$Ba(OH)^2 : CO^2$$
$$171{,}4 : 44 = 0{,}1966 : x; \quad x = 0{,}05047$$

als 0,05047 g CO^2; in 1000 ccm also als 0,5047 g CO^2.

b) Gesamtkohlensäure. Soll in dem Wasser die gesamte Kohlensäure, d. h. die freie, sowie die als Bicarbonat und Carbonat vorhandene, bestimmt werden, so kann hierzu der Rest von 100 ccm (R), welcher bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure (s. oben) in dem Zylinder verblieben ist, dienen. Zu diesem Zwecke übersättigt man diesen Rest mit Normal-Salzsäure, z. B. mit 10 ccm, gießt die Flüssigkeit in einen Erlenmeyerschen Kolben und erhitzt zum schwachen Sieden, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nach dem Abkühlen ist dann der Überschuß an Salzsäure, unter Zusatz weniger Tropfen Rosolsäurelösung (1:100), mit

$^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurückzutitrieren. Zieht man von dem Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure diejenige Menge von $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ab, welche nach der Bestimmung 10. a) noch dem in jenem Rest von 100 ccm enthaltenen $Ba(OH)^2$ entspricht, so ergibt sich aus der Differenz die Menge Salzsäure, welche zur Zersetzung der aus 100 ccm Wasser gebildeten Carbonate erforderlich war.

Angenommen, es sei jener Rest (R) mit 10 ccm Normal- = 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure versetzt, und zur Rücktitration seien 48,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge verbraucht, so würden 100 — [48,2 + 22,8] = 29 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Zersetzung der Carbonate erforderlich gewesen sein, da nach der Bestimmung 10. a) 50 ccm dieses Restes 11,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung des unveränderten $Ba(OH)^2$ verbrauchten. Da 2 Mol. HCl (73 g) 1 Mol. CO^2 (44 g) entsprechen, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 0,00365 g HCl) 0,0022 g CO^2. Jener Rest (R) = 66,6 ccm des untersuchten Wassers würde somit 29 × 0,0022 = 0,0658 g oder 1000 ccm 0,988 g Gesamtkohlensäure enthalten.

c) Fest gebundene Kohlensäure. Die in Gestalt von Carbonaten vorhandene Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz von Gesamtkohlensäure und freier und halbgebundener Kohlensäure, in obigem Beispiel also für 1000 ccm Wasser zu 0,988 — 0,5047 = 0,4833 g. Soll die fest gebundene Kohlensäure direkt bestimmt werden, so koche man 200 bis 500 ccm frisch geschöpften Wassers einige Minuten lang in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Normal-Salzsäure im Überschuß (5 bis 10 ccm). Nach dem Abkühlen werde der Überschuß an Normal-Salzsäure, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100), mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an Salzsäure ist dann, wie oben angegeben, die Menge der fest gebundenen Kohlensäure zu berechnen.

Diese Titration kann für praktische Zwecke auch direkt geschehen, indem man 200 bis 500 ccm frisch geschöpften Wassers mit wenigen Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) und dann unter Umschwenken mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure tropfenweise versetzt, bis eine blaß nelkenrote Färbung eingetreten ist. Die Menge der halb gebundenen Kohlensäure beträgt im allgemeinen ebensoviel wie die der fest gebundenen.

d) Freie Kohlensäure. 100 bis 500 ccm frisch geschöpften Wassers werden in einem Erlenmeyerschen Kolben mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und dann unter vorsichtigem Umschwenken mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Blaßrosafärbung titriert. Der Versuch ist hierauf zu wiederholen, indem man die bei der ersten Titration ermittelte Menge $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge dem Wasser auf einmal zusetzt und dann erst noch nötigenfalls tropfenweise $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur Rötung zufügt. Nach der Gleichung:

$$\underset{(56,1)}{KOH} + \underset{(44)}{CO^2} = KHCO^3$$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (0,00561 g KOH) 0,0044 g CO^2. Diese Bestimmung ist nur eine annähernde.

11. Sauerstoff. Soll in dem Trinkwasser auch die Menge des gelösten Sauerstoffs bestimmt werden, so kann dies am einfachsten nach dem von L. W. Winkler angegebenen Verfahren geschehen. Letzteres beruht darauf, daß man den gelösten Sauerstoff auf frisch gefälltes Manganhydroxydul einwirken läßt, hierauf zu der Mischung Jodkalium und Salzsäure zufügt und endlich die dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod, welche hierdurch zur Ausscheidung gelangt, mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert.

An Lösungen sind hierzu erforderlich: Eine Lösung von 40 g kristallisierten, eisenfreien Manganchlorürs: $MnCl^2 + 4H^2O$, zu 100 ccm, und eine

Lösung von 10 g jodsäurefreien Jodkaliums in 100 ccm reiner Natronlauge von etwa 45 Proz., welche nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure Stärkelösung nicht sogleich bläut.

Zur Ausführung der Bestimmung leitet man das zu prüfende Wasser so lange in eine ihrem Inhalt nach genau bekannte, etwa 250 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flasche, bis die Luft daraus vollständig verdrängt und die Flasche ohne Beimengung von Außenluft bis auf etwa 2 ccm vollständig damit gefüllt ist. Hierauf läßt man mittels einer Pipette, welche man bis auf den Boden der Flasche einsenkt, 1 ccm der jodkaliumhaltigen Natronlauge und alsdann 1 ccm der Manganchlorürlösung in gleicher Weise einfließen. Man verschließt hierauf sogleich die Flasche mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in derselben zurückbleiben, mischt den Inhalt durch Umschwenken und stellt sie, gut verschlossen, so lange beiseite, bis sich der entstandene Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Alsdann öffnet man die Flasche, läßt etwa 3 ccm reiner, rauchender Salzsäure einfließen, mischt den Inhalt durch Umschwenken und titriert das in der klaren Flüssigkeit (durch Einwirkung des durch den vorhanden gewesenen freien Sauerstoff entstandenen Manganhydroxyds auf das Jodkalium) ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 166).

Jedes Cubikcentimeter verbrauchter $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht alsdann 0,0055825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck). Die in 1000 ccm Wasser gelöste Sauerstoffmenge (A) ergibt sich in Cubikcentimetern nach der Formel:

$$A = \frac{0{,}0055825 \cdot n \cdot 1000}{v},$$

in der n die verbrauchte Zahl an Cubikcentimetern $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, v den Inhalt der Flasche in Cubikcentimetern bedeutet.

12. Bestimmung des Mangans im Wasser. 500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden unter Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure und wenig Kaliumchloratlösung auf etwa 50 ccm eingedampft, diese Flüssigkeit wird mit Zinkoxyd, welches mit Wasser angerieben ist, zur Abscheidung des Eisens im geringen Überschuß versetzt und hierauf in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche filtriert. Schale und Filter sind mit Wasser gut auszuwaschen, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt. Hierauf fügt man 5 ccm reiner Natronlauge von 10 Proz. zu und läßt die Flüssigkeit unter öfterem kräftigen Umschütteln und zeitweiligem Lüften des Stopfens fünf Minuten lang stehen. Alsdann setzt man 5 ccm Jodkaliumlösung von 10 Proz., sowie so viel Salzsäure tropfenweise zu, bis sich der braune, flockige Niederschlag gelöst hat. Das ausgeschiedene Jod werde schließlich mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, titriert.

$$2\,Mn(OH)^2 + H^2O + O = Mn^2(OH)^6$$
$$Mn^2(OH)^6 + 6\,HCl + 2\,KJ = 2\,J + 2\,MnCl^2 + 2\,KCl + 6\,H^2O.$$
(142 g MnO) (254 g J)

Die Einstellung der Natriumthiosulfatlösung ist gegen eine ihrem Gehalte nach genau bekannte Mangansulfatlösung, welche etwa 0,01 g Mangan: Mn, im Liter enthält, unter den gleichen Bedingungen auszuführen wie obige Titration (Baumert, Holdefleiß).

13. Eisen. Geringe Mengen von Eisen werden im Trinkwasser kolorimetrisch bestimmt. 250 bis 1000 ccm werden zu diesem Zwecke mit 2,5 bis 10 ccm eisenfreiem Chlorwasser und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und in einer gut glasierten Porzellanschale auf 100 ccm eingedampft. Bei sehr geringem Eisengehalt wird nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit,

bei etwas größerem ein bestimmter Teil derselben, nach vorheriger Verdünnung mit eisenfreiem Wasser zu 100 ccm, zur Prüfung verwendet. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine frisch bereitete Auflösung von 0,862 g Ammoniakeisenalaun, unter Zusatz von wenig Salzsäure, zu 1000 ccm. Von dieser Lösung, welche in 1 ccm 0,1 mg Fe enthält, bringt man 0,2, 0,5, 1 und 2 ccm in gleich weite Zylinder (s. S. 164), verdünnt je zu 100 ccm mit Wasser und fügt, ebenso wie zu obiger Wasserprobe, 5 ccm frisch bereiteter Rhodanammoniumlösung von 5 Proz. zu. Die in den vier Probezylindern auftretende Rotfärbung wird dann mit der Färbung verglichen, welche das zu untersuchende Wasser annimmt, und so ermittelt, mit welchem Eisengehalt letztere übereinstimmt.

Erheblichere Eisenmengen werden im Wasser durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt (s. Eisen).

Sollen in dem Trinkwasser noch andere Stoffe, wie das Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Phosphorsäure, Kieselsäure usw., bestimmt werden, so sind diese Bestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege zu bewirken und hierüber die betreffenden Angaben oder die Lehrbücher der quantitativen Analyse zu befragen.

III. Regen- und Schneewasser.

Das Regen- und Schneewasser ist als das reinste der natürlich vorkommenden Wässer zu bezeichnen, da es die kleinsten Mengen glühbeständiger Stoffe gelöst und beigemengt enthält. Dasselbe enthält außer den in der Atmosphäre vorkommenden Gasen — Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff — noch kohlensaures, salpetrigsaures, salpetersaures Ammonium, sowie organische und anorganische Stoffe, welche sich entweder als Gase oder als feiner Staub in der Luft finden. Die Menge dieser Bestandteile schwankt nach der Jahreszeit und dem Orte, wo der Regen niederfällt. Auch scheinen sich kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2, als konstanter Bestandteil darin vorzufinden.

IV. Flußwasser.

Die Beschaffenheit des in Flüssen und Bächen dahinfließenden Wassers ist je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens, mit dem dasselbe in Berührung kommt, und je nachdem es aus bewohnten Gegenden Zufluß erleidet oder nicht, eine sehr verschiedene. Außer darin nur suspendierten Verunreinigungen, wie fein verteiltem Ton und Sand, welche bei ruhigem Stehen sich als Schlamm absetzen, enthält es die Bestandteile des Regenwassers und Quellwassers neben größeren Mengen organischer Stoffe, namentlich unterhalb bewohnter Orte. Der Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen ist im allgemeinen ein geringerer als in dem als Trinkwasser benutzten Quell- und Brunnenwasser; das Flußwasser wird daher im gewöhnlichen Sprachgebrauch als ein weiches Wasser, das Quell- und Brunnenwasser dagegen als ein hartes Wasser bezeichnet. Ersteres gilt in noch höherem Grade von dem Schnee- und Regenwasser.

V. Meerwasser.

Das Meerwasser hat durch die reichlichen Mengen der darin gelösten Chlorverbindungen des Natriums, Kaliums und Magnesiums im Mittel bei 15° ein spezif. Gew. von 1,02484. An festen Bestandteilen enthält dasselbe etwa 3,5 Proz., worunter sich nahezu 2,7 Proz. Chlornatrium, sowie kleinere Mengen von Brom- und Jodverbindungen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle finden. Die Zusammensetzung des Meerwassers ist in den verschiedenen Gegenden eine ziemlich konstante; einige Binnenmeere, z. B. Ostsee und

Schwarzes Meer, zeigen einen geringeren Salzgehalt als das Weltmeer. Unter allen Wässern ist das des Toten Meeres am salzreichsten (22,8 Proz.). Der Atlantische Ozean enthält in 100 Tln. im Mittel: 2,75 NaCl; 0,0082 NaBr; 0,181 K^2SO^4; 0,156 $CaSO^4$; 0,0584 $MgSO^4$; 0,333 $MgCl^2$. Künstliches Meerwasser würde ev. nach diesen Mengenverhältnissen zu bereiten sein.

VI. Mineralwasser.

Als Mineralwasser bezeichnet man ein Quellwasser, welches solche Mengen von festen oder gasförmigen mineralischen Bestandteilen aufgelöst enthält, daß dieselben merklich auf den Geschmack und auf den menschlichen Organismus einwirken. Hat das zutage tretende Mineralwasser eine höhere Temperatur als die Luft, so wird es Thermalwasser, seine Quelle Therme genannt. Teplitz 49°, Vichy 45°, Gastein 47,4°, Wildbad 37,5°, Baden-Baden 67,5°, Wiesbaden 70°, Karlsbad 72 bis 75° usw. Je nach den in den Mineralwässern besonders vorwiegenden Bestandteilen führen dieselben verschiedene Namen.

Säuerlinge (Sauerbrunnen) sind kalte Wässer, welche arm an festen mineralischen Bestandteilen, reich dagegen an Kohlensäure sind, die sich durch einen säuerlich prickelnden Geschmack, sowie durch lebhaftes Perlen und Schäumen bemerkbar macht. Sie röten Lackmuspapier vorübergehend und trüben Kalkwasser, wenn es im Überschusse zugesetzt wird (Selters, Apollinarisbrunnen usw.). Alkalische Säuerlinge enthalten neben freier Kohlensäure größere Mengen von Natriumbicarbonat (Ems, Fachingen, Vichy usw.), alkalisch-muriatische Säuerlinge neben Natriumbicarbonat noch Chlornatrium (Kissingen), alkalisch-erdige Säuerlinge neben kohlensauren alkalischen Erden kohlensaure Alkalien (Karlsbad usw.). Salinische Säuerlinge nennt man dieselben, wenn sie größere Mengen von Natriumsulfat (Marienbad, Eger), Stahl- oder Eisensäuerlinge, wenn sie Ferrocarbonat enthalten (Pyrmont, Franzensbad).

Bitterwässer verdanken ihren bitteren Geschmack einem größeren Gehalt an Magnesiumsalzen — Magnesiumsulfat, Chlormagnesium — (Friedrichshall, Saidschütz, Püllna usw.).

Schwefelwässer enthalten Schwefelwasserstoff oder leicht zersetzbare Schwefelverbindungen der Alkalien (Aachen, Burtscheid usw.).

Soolwässer oder Salzsoolen enthalten vorzugsweise Chlornatrium, welches aus gehaltreicheren Soolen durch Eindampfen gewonnen wird. Außer dem Kochsalz enthalten dieselben noch Chlorverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums, bisweilen auch kleine Mengen von Brom- und Jodverbindungen, Salze, welche namentlich nach dem Ausscheiden des größten Teiles des Kochsalzes in den Mutterlaugen und in dem daraus durch Eindampfen gewonnenen Mutterlaugensalze sich vorfinden (Halle, Kösen, Kreuznach usw.).

Indifferente Wässer nennt man solche heiße Quellen, welche, trotzdem sie nur sehr kleine Mengen von Salzen und Kohlensäure enthalten, doch zu Heilzwecken verwendet werden (Pfäffers, Ragatz, Gastein usw.).

Die Tabellen auf S. 173 bis 176 enthalten die Zusammensetzung der wichtigsten natürlichen Mineralwässer. Die bezüglichen, auf 10 000 Tle. Wasser berechneten Zahlen (wasserfreier Salze) sind mit Zustimmung des Herrn Verfassers dem umfassenden, höchst empfehlenswerten Werke: Friedrich Raspe, Heilquellenanalysen, nach Umrechnung der für die Carbonate angegebenen Werte, entnommen.

Bestandteile in 10000 Teilen	Aachener Kaiserquelle	Baden-Baden	Biliner Josephquelle (Sauerbrunnen)	Bockleter Stahlquelle	Cudowaer Trinkquelle	Driburger Trinkquelle	Elster Marienquelle	Emser Kessel	Emser König Wilhelm-Felsenquelle	Emser Kränchen	Emser Victoriaquelle	Eger (Franzensbad) Franzensbrunnen	Eger Salzquelle	Fachingen
NaJ	0,005	—	—	—	—	—	—	0,0003	—	0,0002	—	—	—	—
NaBr	0,036	0,060	—	0,0003	—	—	—	0,0045	—	0,0034	0,003	—	—	0,002
Na^2S	0,036	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KCl	—	1,330	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,429
NaCl	26,12	20,10	3,643	11,27	1,207	0,736	18,84	10,20	9,782	9,772	9,553	11,94	11,36	6,209
LiCl	0,033	0,537	0,125	—	—	0,004	—	0,041	—	0,029	0,01	0,056	0,030	0,052
$MgCl^2$	—	0,157	—	3,681	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaCl^2$	—	0,194	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K^2SO^4	1,527	—	2,350	0,225	0,052	0,222	0,174	0,437	0,301	0,368	0,451	—	—	0,440
Na^2SO^4	2,834	—	7,192	—	3,079	3,611	29,33	0,136	0,473	0,313	0,169	31,89	28,02	—
$MgSO^4$	—	—	—	6,861	—	5,987	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO^4$	0,003	2,115	—	—	—	9,690	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaHCO^3$	10,29	—	53,55	—	13,59	—	8,141	23,46	21,31	22,27	22,72	10,72	10,75	40,22
$MgCO^3$	0,506	—	1,716	4,470	1,563	—	1,584	1,198	0,944	1,358	1,288	0,872	1,028	3,787
$CaCO^3$	1,579	1,193	4,105	4,694	4,970	10,58	1,430	1,525	1,520	1,501	1,470	2,372	1,873	4,323
$FeCO^3$	0,095	0,004	0,027	0,879	0,269	0,539	0,456	0,023	0,051	0,017	0,016	0,299	0,091	0,038
SiO^2	0,661	1,273	0,434	0,028	0,917	0,293	0,440	0,485	0,590	0,497	0,484	0,616	0,638	0,255
Organ. Subst.	0,769	—	—	0,028	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	—	0,003	0,011	—	0,027	0,031	0,109	0,002	—	0,001	0,002	0,052	0,013	0,063
NH^4Cl		—	—	—	—	0,019	—	0,053	—	0,018	0,047	—	—	0,015

Bestandteile in 10000 Teilen	Friedrichshaller Bitterwasser	Gastein	Gießhübler Sauerbrunnen	Heilbrunn (Adelheidsquelle)	Homburger Elisabethquelle	Karlsbader Sprudel	Karlsbader Schloßbrunnen	Kissinger Ragoczi	Krankenheiler Jod-Schwefelquelle	Krankenheiler Jod-Sodaquelle	Kreuznacher Elisabethquelle	Levico [1]	Lippspringer Arminiusquelle	Marienbader [2] Ferdinandsbrunnen
						Mühlbrunnen usw. ist ähnlich zusammengesetzt								
NaJ	—	—	—	0,301	0,0003	—	—	—	0,015	0,017	0,004	—	—	—
NaBr	1,276	—	—	0,589	0,032	—	—	0,084	—	—	0,399	—	—	—
H^2S	—	—	—	—	—	—	—	—	0,035	0,033	—	—	—	—
KCl	—	—	0,172	—	3,463	—	—	—	—	—	1,265	—	—	—
NaCl	128,0	0,428	0,075	49,70	98,57	10,22	9,832	58,16	2,966	2,348	94,95	—	3,181	17,71
LiCl	—	0,027	—	—	0,216	0,141	0,156	0,2	—	0,016	0,098	—	—	0,219
$MgCl^2$	—	—	—	—	7,627	—	—	4,902	—	—	2,314	—	—	—
$CaCl^2$	—	—	—	—	6,505	—	—	—	—	—	14,99	—	—	—
K^2SO^4	1,982	0,135	0,313	0,06	—	1,862	1,930	3,352	0,096	0,116	—	—	—	0,493
Na^2SO^4	0,753	2,072	—	0,086	—	24,05	23,15	—	0,051	0,153	—	0,082	5,008	47,31
$MgSO^4$	109,5	0,011	—	—	—	—	—	3,769	—	—	—	1,355	3,412	—
$CaSO^4$	5,049	—	—	—	0,168	—	—	3,672	—	—	—	2,472	7,67	—
$NaHCO^3$	—	—	13,36	14,73	—	20,84	19,79	—	3,745	4,573	—	—	—	21,89
$MgCO^3$	—	0,009	1,40	0,239	0,019	1,665	1,615	—	0,198	0,133	—	—	—	4,637
$CaCO^3$	6,333	0,195	2,387	0,453	15,45	3,221	3,38	10,82	0,707	0,494	2,064	—	4,561	4,92
$FeCO^3$	—	0,005	0,027	0,004	0,24	0,03	0,002	0,816	0,002	0,004	0,257	0,928	0,15	0,552
SiO^2	—	0,496	0,594	0,125	0,263	0,715	0,708	0,129	0,111	0,087	0,409	0,280	0,058	0,776
Organ. Subst.	—	—	—	0,060	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	—	—	0,010	—	0,015	0,002	—	—	0,001	—	0,012	—	—	0,187
NH^4Cl	—	—	—	—	0,219	—	—	0,018	—	—	—	—	—	0.057

[1]) $FeSO^4$ 4,867; $Al^2(SO^4)^3$ 1,07; $(NH^4)^2SO^4$ 0,128; Na^3AsO^4 0,0165. — [2]) $NaNO^3$ 0,124.

Bestandteile in 10000 Teilen	Marienbader Kreuzbrunnen	St. Moritz	Neuenahrer Sprudel	Ofener Hunyadi Janos	Offenbach a. M. Kaiser Friedrich-quelle [1]	Püllnaer Bitterwasser	Pyrmonter Stahlquelle	Saidschützer Bitterwasser	Salzbrunn: Ober-brunnen	Salzbrunn: Kronen-quelle	Salzschlirf Bonifaciusquelle	Schwalbacher Adelheidsquelle	Selters	Sodener Milchbrunnen
NaJ	—	—	—	—	0,0015	—	0,0002	0,052	—	—	0,053	—	—	—
NaBr	—	0,001	—	—	0,013	—	0,0009	—	0,008	—	0,053	—	0,009	0,004
KCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	1,366
NaCl	16,93	0,335	0,09	14,24	10,19	26,72	1,589	3,48	1,632	0,589	102,4	0,036	23,22	24,25
LiCl	0,053	0,009	0,005	—	—	—	0,01	—	0,094	0,071	2,182	0,011	0,036	0,006
$MgCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,908	—	—	—
$CaCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K^2SO^4	0,522	0,148	0,52	1,329	0,329	6,25	0,165	5,335	0,528	0,408	1,202	0,073	0,435	0,37
Na^2SO^4	49,52	3,21	0,701	196,6	4,066	128,7	0,417	25,24	4,561	1,802	—	0,136	—	—
$MgSO^4$	—	—	—	194,9	—	151,6	5,285	149,3	—	—	1,536	—	—	—
$CaSO^4$	—	—	—	1,379	—	—	7,079	2,295	—	—	15,46	—	—	—
$NaHCO^3$	18,60	2,059	12,26	—	24,42	—	—	—	24,33	8,726	—	0,538	14,02	0,199
$MgCO^3$	4,338	1,326	2,87	—	0,172	6,247	—	—	3,11	2,329	—	1,458	2,022	2,807
$CaCO^3$	5,212	9,042	2,10	8,701	0,143	3,495	7,895	7,958	3,044	4,399	6,733	2,480	3,082	4,593
$FeCO^3$	0,326	0,334	0,28	0,021	0,006	—	0,559	0,025	0,042	0,059	0,096	0,316	0,031	0,079
SiO^2	0,820	0,534	0,243	0,112	0,169	—	0,318	—	0,30	0,346	0,114	0,327	0,212	0,336
Organ. Subst.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	0,030	0,041	—	—	0,006	—	0,044	—	0,007	0,012	—	0,050	0,005	0,033
NH^4Cl	—	0,019	—	—	—	—	0,021	—	0,005	—	—	0,014	0,052	—
$NaNO^3$	—	—	—	—	0,145	—	—	37,6	—	—	—	0,035	—	—

[1]) Li^2CO^3 0,125; Na^3AsO^4 0,0033; $Al^2(SO^4)^3$ 0,175.

Bestandteile in 10 000 Teilen	Spaa, Pouhon	Tarasper Bonifaciusquelle	Tarasper Schwefelquelle	Teplitz, Stahlbad	Vichy, Coelestin	Vichy, Grande Grille	Warmbrunn	Weilbacher Schwefelquelle	Wernazer Quelle (Brückenau)	Wiesbadener Kochbrunnen	Wildunger Georg-Victorquelle (Stadtbrunnen)	Wildunger Stahlbrunnen	Wildegg	Wittekind
NaJ	—	0,003	—	—	—	—	—	—	—	Na^3AsO^4: 0,0016	—	—	0,284	—
$NaBr$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	0,130	0,067
H^2S	0,001	—	0,024	—	—	—	—	0,076	—	—	—	—	—	—
KCl	—	—	0,081	—	—	—	—	0,286	0,017	1,458	—	—	0,052	—
$NaCl$	0,54	0,268	0,646	0,659	5,34	5,34	0,67	2,641	0,026	63,33	0,065	0,070	104,5	354,5
$LiCl$	—	0,014	—	0,002	—	—	0,006	0,006	—	0,002	—	—	—	—
$MgCl^2$	—	—	0,051	—	—	—	—	—	—	2,175	—	—	16,21	7,47
$CaCl^2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,578	—	—	2,718	3,69
K^2SO^4	0,113	0,715	0,151	0,172	3,012	3,365	0,127	0,378	0,096	—	0,109	0,071	—	—
Na^2SO^4	0,140	2,33	—	0,789	0,415	0,141	2,37	—	—	—	0,686	0,057	—	—
$MgSO^4$	—	—	0,579	—	—	—	—	—	—	—	—	0,088	—	—
$CaSO^4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,902	—	—	18,28	10,04
$NaHCO^3$	0,148	14,21	—	6,402	60,09	57,96	1,799	4,652	0,031	—	0,741	—	—	—
$MgCO^3$	0,119	3,516	—	0,133	2,152	1,989	0,003	2,357	0,221	—	3,515	1,120	—	—
$CaCO^3$	0,281	20,35	0,998	0,573	3,208	3,014	0,254	2,634	0,399	4,304	4,947	0,964	0,759	—
$FeCO^3$	1,424	0,183	0,220	0,005	0,03	0,03	0,002	—	0,012	0,058	0,150	0,571	0,082	1,00
SiO^2	0,190	0,148	0,320	0,462	0,600	0,70	0,845	0,145	0,177	0,602	0,196	0,110	—	0,80
Organ. Subst.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,215	—	—	—	—	—
$MnCO^3$	0,029	0,115	—	0,002	—	—	—	—	0,003	0,006	0,019	0,069	—	—
NH^4Cl	—	0,094	—	—	—	—	0,005	0,053	—	0,167	0,012	—	0,064	—

Künstliche Mineralwässer. Unter künstlichen Mineralwässern versteht man nach der Reichsverordnung vom Jahre 1880 nicht nur Nachbildungen bestimmter, in der Natur vorkommender Mineralwässer, sondern auch andere künstlich hergestellte Lösungen mineralischer Stoffe in Wasser, welche sich in ihrer äußeren Beschaffenheit als Mineralwässer darstellen, ohne in ihrer chemischen Zusammensetzung einem Mineralwasser zu entsprechen. Auf Lösungen mineralischer Stoffe letzterer Art, welche Substanzen enthalten, die in *Tab. B.* und *C.* der *Pharmac. germ. Ed. IV* aufgeführt sind, findet obige Bestimmung keine Anwendung.

Prüfung. Die künstlichen Mineralwässer seien vollständig klar und farblos, sowie frei von jedem fremdartigen Geruch. Der Abdampfrückstand entspreche sowohl in Quantität, als auch in Qualität möglichst dem des natürlichen Mineralwassers, als dessen Nachbildung das künstliche gelten soll. Das zu prüfende Wasser sei frei von Blei, Kupfer und Arsen.

Da das künstliche Selters- und Sodawasser unter Anwendung von destilliertem Wasser oder doch nur von sehr reinem Brunnenwasser bereitet werden soll, so müssen dieselben außer obigen Anforderungen auch denen genügen, die man an ein gutes Trinkwasser bezüglich des Gehalts an Ammoniak, salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff, leimartiger Substanz, Salpetersäure, organischer Substanz, Chlor, Kalk und Schwefelsäure zu stellen pflegt (siehe Trinkwasser).

Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2.

Molekulargewicht: 34 *(33,76 H = 1; 34,016 O = 16).*

(In 100 Tln., H : 5,90, O : 94,10.)

Vorkommen. Das von Thénard (1774 bis 1857) im Jahre 1818 entdeckte Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd findet sich in kleinen Mengen in der Atmosphäre und infolgedessen auch in den atmosphärischen Niederschlägen, Regen und Schnee (0,04 bis 1 mg im Liter), nicht dagegen im natürlichen Tau und Reif. Nach C. Wurster und nach A. Bach soll Wasserstoffsuperoxyd in geringer Menge auch im Schweiß, im Speichel, in tierischen Sekreten und Geweben, sowie im Milchsaft einiger Pflanzen vorkommen (?). Vielleicht handelt es sich hierbei nur um Enzyme aus der Gruppe der Oxydasen.

Bildung und Darstellung. Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleiner Menge neben Ozon bei einer Reihe von Oxydationsprozessen, besonders Autoxydationen (s. S. 130), welche sich bei Gegenwart von Wasser vollziehen, z. B. wenn Phosphor oder fein verteiltes Zink, Cadmium oder Blei mit Luft und Wasser in Berührung sind, wenn in Ätherdampf bei Gegenwart von Wasser eine glühende Platinspirale eingesenkt wird, wenn Terpentinöl oder andere ätherische Öle bei Gegenwart von Wasser und Licht sich langsam oxydieren. Wasserstoffsuperoxyd wird ferner gebildet bei der Elektrolyse des Wassers, beim Schütteln von Palladiumwasserstoff (s. S. 123) mit Wasser und Luft, bei der Oxydation, welche Pyrogallussäure, Gerbsäure und andere organische Stoffe an feuchter Luft erleiden, beim raschen Abkühlen einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme, bei der Oxydation von Ammoniak durch Ozon (s. Luft), bei der Einwirkung von Ozon auf wässerige Jodkaliumlösung usw. Diese Bildungen von Wasserstoffsuperoxyd sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß bei den Oxydationsprozessen Sauerstoffmoleküle in Sauerstoffatome gespalten werden, die dann unter Bildung von leicht zersetzlichen, sauerstoffreichen Zwischenprodukten, vielleicht auch im *statu nascendi*, Wasser

in Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff in Ozon verwandeln. Zum Teil scheinen diese Bildungen von H^2O^2 jedoch auch durch eine Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* auf Sauerstoff zu erklären zu sein.

In größerer Menge wird das Wasserstoffsuperoxyd erhalten durch Zersetzung der Superoxyde des Natriums, Kaliums, Baryums, Calciums, Strontiums durch verdünnte Säuren. Am geeignetsten hierzu ist das Baryumsuperoxyd: BaO^2, bezüglich dessen Hydrat: $BaO^2 + 8H^2O$. Um das Wasserstoffsuperoxyd hieraus darzustellen, leitet man entweder einen starken Strom von Kohlensäureanhydrid in Wasser und trägt fein zerriebenes Baryumsuperoxyd oder besser feuchtes Baryumsuperoxydhydrat in kleinen Mengen ein:

$$\underset{\text{Baryumsuperox.}}{BaO^2} + \underset{\text{Kohlensäureanh.}}{CO^2} + H^2O = H^2O^2 + \underset{\text{Baryumcarbonat}}{BaCO^3}$$

oder man zerlegt das Baryumsuperoxyd unter Abkühlung durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5):

$$\underset{\text{Baryumsuperoxyd}}{BaO^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = H^2O^2 + \underset{\text{Baryumsulfat.}}{BaSO^4}$$

Behufs Bereitung eines zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd geeigneten Baryumsuperoxydhydrats trägt man, unter sorgfältiger Abkühlung mit Eis, in verdünnte Salzsäure so viel fein zerriebenes, käufliches Baryumsuperoxyd ein, bis die Säure fast neutralisiert ist. Der filtrierten, abgekühlten Lösung wird alsdann unter Umrühren so viel Barytwasser zugesetzt, daß ein geringer Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat entsteht, um hiermit gleichzeitig das in dem käuflichen Baryumsuperoxyd häufig enthaltene Eisen- und Aluminiumhydroxyd usw. abzuscheiden. Aus der abermals filtrierten Lösung läßt sich alsdann, unter sorgfältiger Abkühlung, durch weiteren Zusatz von konzentriertem Barytwasser reines Baryumsuperoxydhydrat in glänzenden Blättchen abscheiden. Letztere sind zu sammeln, mit wenig Wasser auszuwaschen und dann noch feucht zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds zu verwenden. Zu diesem Zwecke trägt man dasselbe unter Umrühren in kalte, verdünnte Schwefelsäure so lange unter Abkühlung ein, bis die Mischung nur noch schwach sauer reagiert, und filtriert alsdann die erzielte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat ab. Sollte es nötig sein, die kleine Menge freier Schwefelsäure, welche die derartig bereitete Lösung noch enthält, zu beseitigen, so könnte dies durch Zusatz von frisch gefälltem Baryumcarbonat oder durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Barytwasser geschehen. Auch durch Destillation bei starker Luftverdünnung, sowie durch Schütteln mit Äther und Wiederausschütteln der hierdurch erzielten ätherischen Lösung mit Wasser läßt sich aus obiger Lösung eine vollkommen säurefreie Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Das käufliche Baryumsuperoxyd geht allmählich in das Hydrat über, wenn es in fein gepulvertem Zustande mit Wasser angerührt und das Gemisch dann häufig längere Zeit umgerührt wird. Nach Verlauf von etwa sechs Stunden resultiert schließlich eine dicke breiartige Masse von $BaO^2 + 8H^2O$.

Die Haltbarkeit der Wasserstoffsuperoxydlösung wird durch das Vorhandensein einer geringen Menge einer freien Mineralsäure wesentlich erhöht.

Zur Darstellung von nahezu reinem, 99,1 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd dampft man die wässerige Lösung desselben zunächst unterhalb 70° C ein, bis sie etwa 45 Proz. H^2O^2 enthält, um sie hierauf bei 68 mm Druck der Destillation zu unterwerfen. Bei 84 bis 85° C geht hierbei nahezu reines H^2O^2 über. Diese Destillation ist jedoch nicht ohne Gefahr, da die zuletzt überdestillierenden Anteile aus verschiedenen Ursachen sehr heftig explodieren können (Brühl).

Technisch wird Wasserstoffsuperoxydlösung durch allmähliches Eintragen von Natriumsuperoxyd in sorgfältig abgekühlte Schwefelsäure von 20 Proz. dargestellt. Das ausgeschiedene Natriumsulfat wird alsdann abfiltriert und die Flüssigkeit hierauf destilliert.

Eigenschaften. Das durch Destillation nach obigen Angaben dargestellte, nahezu reine Wasserstoffsuperoxyd bildet eine sirupartige, klare, geruchlose Flüssigkeit von 1,4584 spezif. Gew. bei 0° (Brühl), welche in dicker Schicht blau gefärbt erscheint. Wird eine wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung von 95 bis 96 Proz. durch ein Gemisch aus festem Kohlensäureanhydrid und Äther abgekühlt, so erstarrt sie zu einer harten Masse. Bringt man dann eine Spur hiervon in eine auf — 10° abgekühlte Wasserstoffsuperoxydlösung von 95 bis 96 Proz., so scheiden sich daraus säulenförmige, wasserhelle Kristalle von reinem Wasserstoffsuperoxyd aus, die bei — 2° C schmelzen (W. Staedel). Die wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxyds schmeckt herbe und bitter, sie reagiert in konzentriertem Zustande schwach sauer und erzeugt weiße Flecke auf der Haut. Das Wasserstoffsuperoxyd ist sehr leicht zersetzbar; schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es unter Abgabe von Wärme allmählich in Wasser und Sauerstoff; diese Zersetzung findet sogar unter Explosion statt, wenn es rasch auf 100° erwärmt wird. Dieselbe Zersetzung wird mit Heftigkeit bewirkt, wenn man fein verteilte Metalle — Silber, Gold, Platin usw. — mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung bringt. Hierbei werden intermediär vielleicht Oxyde gebildet, die dann durch die weitere Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, unter Rückbildung der Metalle, wieder zerfallen. In Alkohol und in Äther ist das Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls löslich. In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Wasserstoffsuperoxyd die Eigentümlichkeit, daß es sowohl stark oxydierend, als auch stark reduzierend wirkt. So werden z. B. organische Farbstoffe durch Oxydation gebleicht, Schwefelmetalle in Sulfate verwandelt, Chromsäure in Überchromsäure (?, s. unten), Thalliumoxydul in braunes Thalliumoxyd übergeführt usw. Aus Schwefelwasserstoff scheidet Wasserstoffsuperoxyd Schwefel, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff Chlor und Jod aus. Auf eine neutrale Lösung von Jodkalium (s. auch S. 180) wirkt es nur langsam ein (Unterschied von Ozon, Chlor usw.). Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds macht sich besonders bei einigen leicht zersetzbaren Metalloxyden und Superoxyden bemerkbar. Diese Erscheinung erklärt sich vielleicht dadurch, daß der lose gebundene Sauerstoff jener Oxyde sich mit dem ebenfalls nur locker gebundenen zweiten Sauerstoffatom des Wasserstoffsuperoxyds: $H^2O.O$, verbindet und mit diesem dann als molekularer Sauerstoff entweicht. Silberoxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxyd werden z. B. unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoff zu Metall reduziert, Bleisuperoxyd wird in Bleioxyd, Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat werden bei Gegenwart von Schwefelsäure in Manganoxydulsulfat verwandelt, Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reduziert. Naszierender Wasserstoff reduziert das Wasser-

stoffsuperoxyd zu Wasser. Chromsäureanhydrid fest oder in konzentrierter Lösung zersetzt H^2O^2 (Unterschied vom Ozon).

Erkennung. Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd etwas verdünnte Schwefelsäure, etwas Äther und einige Tropfen einer sehr verdünnten Kaliumchromatlösung und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so nimmt dieselbe eine schön blaue Färbung an; bei ruhigem Stehen scheidet sich alsdann eine tiefblaue, aus einer Lösung von Überchromsäureanhydrid: Cr^2O^7 (?) [1]), in Äther bestehende Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Eine Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz, selbst von sehr geringen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, gelb bis orange. Eine ähnliche Färbung tritt auch ein in einem Gemisch gleicher Teile wässeriger Ammoniummolybdatlösung von 10 Proz. und konzentrierter Schwefelsäure. Vanadinsäure, welche in verdünnter Schwefelsäure gelöst ist (1:100), wird durch wenig Wasserstoffsuperoxyd rot gefärbt.

Erhitzt man in einem Reagenzglase eine geringe Menge einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von salzsaurem Metadiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, HCl, von etwa 3 Proz. mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung mehrere Minuten lang, so tritt eine karminrote Färbung ein. Die Gegenwart von Nitriten verdeckt jedoch diese Reaktion. Kocht man aber ein Gemisch aus einigen Tropfen Metadiamidobenzollösung von etwa 10 Proz., 1 ccm Salmiakgeist und einer geringen Menge Wasserstoffsuperoxydlösung, so tritt, auch bei Gegenwart von Nitriten, allmählich eine Blaufärbung ein (Denigès).

Versetzt man 10 ccm einer auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit mit 5 ccm einer wässerigen Lösung von 0,3 g Kaliumdichromat und 0,25 g Anilin im Liter, sowie mit einem Tropfen Oxalsäurelösung von 5 Proz., so tritt eine rotviolette Färbung auf (Bach).

Indigolösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd erst auf Zusatz von Eisenvitriollösung entfärbt, ebenso verdünnte Guajakharzlösung erst nach Zusatz von Eisenvitriol, oder von Blut blau gefärbt (Unterschied von Ozon, Chlor usw.). Kaliumpermanganatlösung, mit Schwefelsäure angesäuert, wird durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt; aus einem Gemisch sehr verdünnter, möglichst neutraler Lösungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid wird Berlinerblau abgeschieden. Setzt man zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessig, dann einige Tropfen Jodkaliumstärkekleister und hierauf verdünnte Essigsäure, so färbt sich die Mischung blau. Die gleiche Erscheinung tritt sofort ein, sobald man eine möglichst neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit etwas Jodkaliumstärkekleister und mit einer sehr geringen Menge einer verdünnten Lösung von oxydfreiem Eisenvitriol oder mit einer Spur Blut oder Platinmohr versetzt. Durch die beiden letzten Reaktionen lassen sich noch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd (nach Schoene ein Zwanzigmillionstel) nachweisen.

In saurer Lösung läßt sich letztere Eisenvitriolreaktion nach Traube derartig modifizieren, daß man zu 6 bis 8 ccm einer auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung, dann einen bis zwei Tropfen (nicht mehr) einer zweiprozentigen Kupfersulfatlösung und zuletzt etwas Eisenvitriollösung ($^1/_2$prozentig) setzt; es tritt alsdann sofort oder nach wenigen Sekunden Blaufärbung ein.

---

[1]) Nach Wiede Überchromsäure: $CrO^4 . OH$, bzw. deren Anhydrid: Cr^2O^9; nach Riesenfeld hauptsächlich H^3CrO^8.

Quantitative Bestimmung. Um den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, säuert man eine abgewogene Menge (5 bis 10 g), nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Schwefelsäure stark an und fügt unter Umschwenken so viel von einer dem Gehalt nach bekannten Kaliumpermanganatlösung zu, daß eine bleibende Rotfärbung eintritt. Da Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd nach Schoene im Sinne nachstehender Gleichung aufeinander einwirken:

$$\underset{(316,2)}{2\,KMnO^4} + \underset{(170)}{5\,H^2O^2} + 3\,H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O + 10\,O,$$

so entspricht 1 Tl. Kaliumpermanganat 0,538 Tln. Wasserstoffsuperoxyd.

Jodometrisch läßt sich das Wasserstoffsuperoxyd in folgender Weise bestimmen: 1 ccm der käuflichen Lösung wird mit 20 ccm Wasser, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) und etwa 1 g Jodkalium zusammengebracht und nach $^1/_2$stündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator, titriert. Nach der Gleichung:

$$\underset{(34)}{H^2O^2} + 2\,KJ + H^2SO^4 = \underset{(254)}{2\,J} + K^2SO^4 + 2\,H^2O$$

entsprechen 1,7 g H^2O^2 12,7 g Jod. Da 12,7 g Jod durch 1000 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebunden werden (s. S. 166), so entspricht 1 ccm letzterer Lösung 0,0017 g H^2O^2.

Die vorstehende Bestimmungsmethode kann auch zur Prüfung der **Superoxyde des Calciums, Baryums, Strontiums, Magnesiums** und **Natriums** verwendet werden. Zu diesem Zwecke sind 0,2 g dieser Superoxyde mit einer Lösung von 1 g Jodkalium in 30 g Wasser (in einer Flasche mit Glasstopfen) zu übergießen, die Mischung ist mit 5 ccm Salzsäure von 25 Proz. zu versetzen, und schließlich das nach einstündigem Stehen ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu titrieren.

Natriumsuperoxyd (0,1 bis 0,2 g) ist zunächst durch Übergießen mit 25 ccm gesättigtem Barytwasser in Baryumsuperoxyd zu verwandeln, dieser Mischung ist dann nach 10 Minuten Jodkalium (1 bis 2 g) und schließlich Salzsäure zuzusetzen (E. Rupp).

1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0036 g CaO^2, 0,00845 g BaO^2, 0,00598 g SrO^2, 0,0028 g MgO^2 und 0,0039 g Na^2O^2.

Um sehr kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, z. B. in atmosphärischen Niederschlägen, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich einer kolorimetrischen Methode. Man stellt sich zu diesem Zweck Flüssigkeiten her, die im Liter 0,1 bis 1,0 mg H^2O^2 enthalten, indem man eine neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung festgestellt ist, in entsprechender Weise verdünnt. Von diesen Probeflüssigkeiten versetzt man alsdann in einem Stöpselglase je 25 ccm mit 0,5 ccm einer Jodkaliumlösung von 5 Proz. und ebensoviel sehr verdünnten Stärkekleisters und läßt das Gemisch sechs Stunden stehen. Hierauf behandelt man 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit genau in der nämlichen Weise und sucht die entstehende Blaufärbung mit der einer der Probeflüssigkeiten zu identifizieren (Schoene).

Im Vergleich zum Wasser ist das Wasserstoffsuperoxyd eine endothermische Verbindung (s. S. 61), d. h. es enthält mehr Energie als dieses. Seiner Konstitution nach hat man dasselbe als eine Verbindung der beiden einwertigen, im freien Zustande nicht bekannten Gruppen OH, Hydroxylgruppen, betrachtet: H—O—O—H. Traube betrachtet das Wasserstoffsuper-

oxyd als eine Verbindung von Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffmolekül: H . O:O . H; Brühl erteilt demselben, auf Grund seiner spektrometrischen Konstanten, die Formel H.O≡O.H. In letzterer Formel würde der Sauerstoff als ein vierwertiges Element fungieren, eine Annahme, die in der Existenz der Quadrantoxyde, z. B. Ag^4O, und einiger anderer Verbindungen, z. B. $HCl(CH^3)^2O$, eine Stütze findet. Dementsprechend faßt Brühl das Wasser als eine ungesättigte Verbindung: H—O—H, auf.

Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds, welche in einer Konzentration von 3 und von 30 Proz. im Handel sind, finden als Antiseptikum, besonders in der Wundbehandlung, in letzterem Falle von 30 Proz., Verwendung. Ihrer bleichenden Eigenschaften wegen dienen dieselben auch zum Bleichen von Haaren, Federn, Elfenbein usw., sowie zum Reinigen alter Ölgemälde und Kupferstiche. Auch für analytische Zwecke, speziell als Oxydationsmittel (s. Zinksulfat), dient die Wasserstoffsuperoxydlösung; gelegentlich wird sie auch als Schönheitsmittel unter dem Namen „*Golden hair water*" oder *Auricome*, oder *Eau de fontaine de Jouvence*, um dem Haare eine in der Mitte zwischen Aschgrau und Hochgelb stehende unnatürliche Färbung zu geben, benutzt. Als Aseptinsäure wird eine Lösung von 1,5 g Wasserstoffsuperoxyd, 0,3 g Salicylaldehyd und 0,5 g Borsäure in 100 g Wasser als Antiseptikum in den Handel gebracht. Pyrozon soll eine 50prozentige, Perhydrol eine 30prozentige wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd sein.

Arzneilich angewendetes Wasserstoffsuperoxyd erfordere für 100 ccm dreiprozentiger Lösung nicht mehr als 4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation (Phenolphtaleïn als Indikator).

Ob der Wasserstoff mit dem Sauerstoff noch sauerstoffreichere Verbindungen als das Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2, eingeht, wie H^2O^3: Wasserstofftrioxyd, und H^2O^4, Wasserstofftetroxyd, ist noch zweifelhaft.

Gruppe des Schwefels.

Dieser Elementgruppe gehören drei, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnliche, in ihren Verbindungen zwei-, vier- und sechswertig auftretende Elemente an: Schwefel: S, Selen: Se, Tellur: Te.

Schwefel: S.

Atomgewicht 32 (*31,83 H = 1: 32,05 O = 16*); Molekulargewicht 64.

Zwei-, vier- und sechswertig.

Geschichtliches. Der Schwefel war bereits im Altertum bekannt; seine Eigenschaften und die darauf basierenden Verwendungen finden daher schon in den ältesten naturwissenschaftlichen Werken Erwähnung. Die Alchimisten betrachteten den Schwefel als das Prinzip der Verbrennlichkeit, sowie als den Vertreter der Verschiedenartigkeit, welche die Metalle in der Farbe und in den sonstigen Eigenschaften zeigen. In der phlogistischen Zeit galt der Schwefel als eine Verbindung einer Säure mit Phlogiston; erst Lavoisier kennzeichnete ihn als ein Element.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich im freien „gediegenen" Zustande in Gestalt von Kristallen, Körnern, Knollen oder ausgedehnten Lagern, besonders in der Nähe ausgestorbener und noch tätiger Vulkane, z. B. in der Romagna, in Sizilien, Spanien, Griechenland, auf

Island, auf Teneriffa, im Kaukasus, in Armenien, bei Bahara Saphinque am Roten Meere, in Kalifornien, Mexiko, Chile und anderen Gegenden Süd-Amerikas usw. Freier Schwefel findet sich auch häufig in Sedimentärgesteinen, im Kalkstein, Gips und Mergel. Dieser „Sedimentärschwefel" ist zum großen Teil auf die Lebenstätigkeit von Bakterien und Algen (besonders Beggatoen) zurückzuführen, welche Schwefelwasserstoff aufnehmen, denselben zu Schwefelsäure oxydieren und dabei einen großen Teil des Schwefels in Form von Kügelchen in den Zellen ablagern. Auf ähnliche Weise dürfte auch der im Staßfurter Salzton, in den Torfmooren und dem darin enthaltenen Moorwachs vorkommende freie Schwefel entstanden sein.

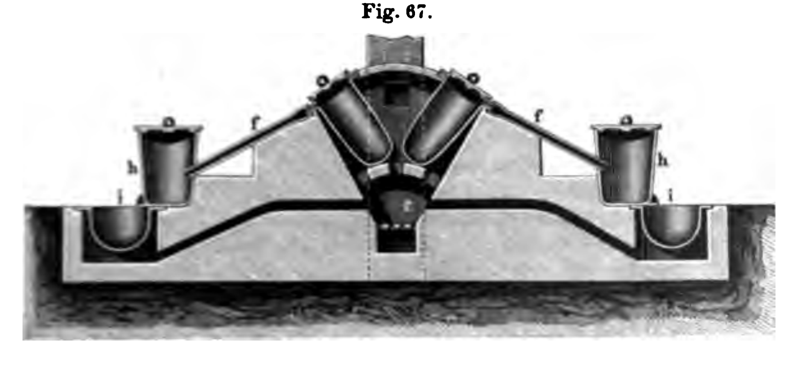
An Sauerstoff, bezüglich an Wasserstoff gebunden kommt er als Schwefligsäureanhydrid: SO^2, und als Schwefelwasserstoff: H^2S, in den vulkanischen Gasen vor. Auf eine Wechselwirkung dieser beiden, von den Vulkanen gleichzeitig exhalierten Gase dürfte im wesentlichen dort die Bildung des Schwefels zurückzuführen sein:

$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O.$$

In Verbindung mit Metallen findet sich der Schwefel in vielen Kiesen und Blenden (Sulfiden), z. B.: als Realgar: As^2S^2, Auripigment: As^2S^3, Antimonglanz: Sb^2S^3, Schwefelkies: FeS^2, Bleiglanz: PbS, Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^2$, usw. In Gestalt von schwefelsauren Salzen, natürlichen Sulfaten, kommt der Schwefel vor als Gips: $CaSO^4 + 2H^2O$. Anhydrid: $CaSO^4$, Schwerspat: $BaSO^4$, Coelestin: $SrSO^4$, Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, usw. Auch im Pflanzen- und Tierreich finden sich Schwefelverbindungen, z. B. im Senf-, Knoblauch- und Asafoetidaöl, in den Eiweißkörpern, in den leimgebenden Geweben usw.

Gewinnung. Die überwiegende Menge des im kontinentalen Handel vorkommenden Schwefels stammt aus Italien — Romagna: Latera, Scrofano;

Fig. 67.

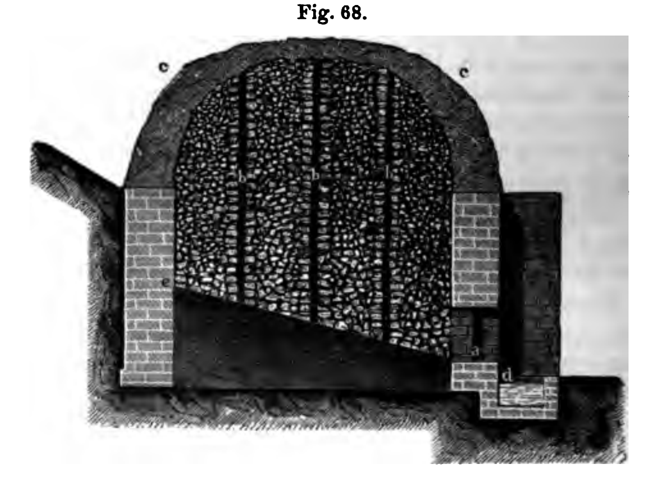


Sizilien: Caltanisetta, Catania, Girgenti, Racalmato, Zolfara, Committini — wo er sich in bedeutender Menge, gemischt mit Gips, Kalkstein und bituminösen Mergel in der Tertiärformation im gediegenen Zustande findet[1]. Die

[1] Die Gesamtproduktion an Schwefel beläuft sich in Italien auf etwa 500000 Tonnen (1 Tonne = 1000 kg) im Jahre, wovon auf Sizilien etwa 450000 Tonnen kommen.

schwefelreichsten Erze (Rohschwefel) enthalten 30 bis 40, die mittleren 25 bis 30, die gewöhnlichen 20 bis 25 Proz. reinen Schwefel. Der Rohschwefel wird entweder direkt aus den zutage liegenden Schwefellagern — *Solfatare* — oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern — *Solfare* — gewonnen. Um den Rohschwefel von dem beigemengten Gestein zu befreien, bedient man sich in der Romagna kleiner gußeiserner, mit einer Vorlage versehener Destillationsapparate (Fig. 67 a. v. S.) — *Doppioni* —, in Sizilien dagegen meist sehr primitiver Ausschmelzvorrichtungen. Zu diesem Behufe wird der Rohschwefel in runden, 2,5 m im Durchmesser, 0,4 m in der Tiefe messenden Erdlöchern — *Calcarelle* — zu einem hohen Haufen aufgeschichtet, derselbe dann abends angezündet und am anderen Morgen der durch die Wärme in dem äußeren Ringe der Vertiefung angesammelte geschmolzene Schwefel ausgeschöpft. An Stelle dieses rohen, mit großen Verlusten verknüpften Verfahrens ist seit 1858 meist eine verbesserte Ausschmelzweise in den sogenannten *Calcaroni* getreten. Die Calcaroni sind große, runde, gewöhnlich an einem Abhange gelegene Vertiefungen von 10 m Durchmesser und 2,5 m Tiefe, deren Boden nach der einen mit der Außenseite in Verbindung stehenden Wand eine starke Neigung hat (Fig. 68). Die Innenwand der

Fig. 68.



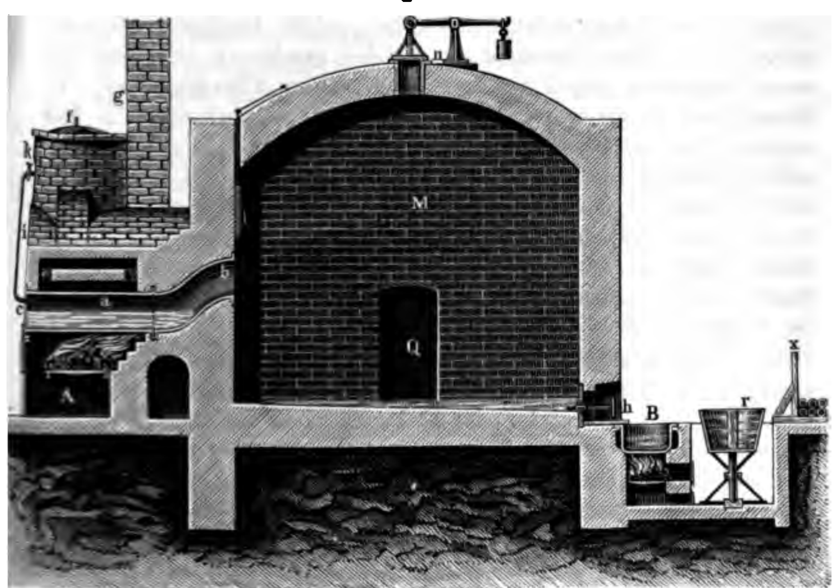
Calcaroni ist mit einer geglätteten Gipsmauer ausgekleidet. In diesen Gruben werden die Schwefelerze in der Weise aufgeschichtet, daß nach unten zu größere Stücke, nach der äußeren Umrandung zu dagegen mehr die kleineren Stücke gebracht werden und schließlich der ganze, die Gestalt eines abgestumpften Kegels besitzende Haufen mit ausgebrannten Erzen bedeckt wird. Durch Anzünden des Haufens von unten wird der Schwefel zum Schmelzen gebracht; derselbe sammelt sich alsdann an der tiefsten Stelle an, von wo aus er durch in die Gipsmauer eingebohrte Kanäle entfernt und dann in Formen gegossen wird. Die Calcarelle und die Calcaroni sind nur in der Zeit von Ende Juni bis Anfang Februar im Betriebe.

Neben den Calcaronis sind in Sizilien auch Zellenöfen zur Schwefelgewinnung im Gebrauch. Letztere sind derartig gebaut, daß drei oder vier Öfen miteinander in Verbindung stehen, so daß die aus dem ersten Ofen entweichenden heißen Gase durch die übrigen Öfen hindurchstreichen und auf diese Weise den auszuschmelzenden Rohschwefel vorwärmen, ähnlich wie es bei den zum Ziegelbrennen benutzten Ringöfen der Fall ist.

Aus besonders schwefelreichem Erz gewinnt man den Schwefel auch durch Ausschmelzen in gußeisernen Kesseln unter Anwendung von gespanntem Wasserdampf, aus schwefelarmem auch wohl durch Destillation, Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff usw.

Da der auf obige Weise gewonnene Schwefel stets noch wechselnde Mengen erdiger Bestandteile enthält, so pflegt man denselben einer nochmaligen Reinigung durch Sublimation oder Destillation zu unterwerfen (besonders in Marseille). Zu diesem Behufe wird der Schwefel durch Erhitzen in gußeisernen, zylinderförmigen Retorten oder Kesseln *a* (Fig. 69) in Dampf verwandelt und dieser durch einen Kanal *b* in eine gemauerte Kammer geleitet, in welcher sich der Schwefeldampf bei langsamer Destillation und genügend niedriger Temperatur als ein feines, kristallinisches Pulver —


Fig. 69.



Schwefelblumen — niederschlägt. Erhöht sich allmählich die Temperatur der Kammer bis auf den Schmelzpunkt des Schwefels, so sammelt sich letzterer als eine Flüssigkeit am Boden an, von wo er von Zeit zu Zeit bei *h* abgelassen und alsdann in Formen gegossen wird — Stangenschwefel. Die der Retorte *a* zugeführte Wärme genügt, um den in dem kesselartigen Reservoir *f* befindlichen Rohschwefel zu schmelzen, von wo letzterer dann durch ein Ventil in die Destillationsretorte gelangt.

Kleinere Mengen von Schwefel werden auch, namentlich in Schweden, durch Destillation von Schwefelkies, FeS^2, in konischen Tongefäßen, welche in größerer Anzahl in einem Ofen dem direkten Feuer ausgesetzt werden, gewonnen. Der Schwefelkies verliert dabei einen Teil seines Schwefels unter Bildung einer schwefelärmeren Verbindung:

$$3\,FeS^2 = Fe^3S^4 + 2\,S.$$

An Stelle jener konischen Tongefäße hat man in neuerer Zeit Schachtöfen mit seitlich angesetzten Auffangvorrichtungen verwendet; durch Erhitzen

mittels Brennmaterial verbrennt in diesen Öfen ein Teil des Schwefels, ein anderer Teil jedoch verflüchtigt sich und wird als solcher aufgefangen.

Schwefel wird ferner gewonnen aus der zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Lamingschen Masse, sowie als sogenannter regenerierter Schwefel aus den Abfällen der Sodafabriken (s. dort).

Eigenschaften. Der gewöhnliche Schwefel ist bei normaler Lufttemperatur ein gelber, spröder, beim Reiben negativ elektrisch werdender Stoff, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Glycerin (1 : 2000) und in Alkohol (1 : 1000), leicht löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff (1 : 3) ist. Nach Cossa lösen 100 Tle. Äther bei 23,5° 0,972 Tle., 100 Tle. Chloroform bei 22° 1,250 Tle., 100 Tle. Benzol bei 26° 0,965 Tle., 100 Tle. Phenol bei 174° 16,35 Tle. Schwefel. Bei — 50° ist der Schwefel fast farblos, bei + 100° dagegen intensiv gelb gefärbt. Im reinen Zustande ist derselbe geschmack- und geruchlos, sowie indifferent gegen Lackmus und andere Pflanzenfarben. Der Schwefel ist ein schlechter Leiter für Wärme und noch mehr für Elektrizität. Der gewöhnliche Schwefel schmilzt bei 114,5° zu einem hellgelben, dünnflüssigen Liquidum; steigert man jedoch die Temperatur auf 160°, so färbt sich die geschmolzene Masse dunkler und wird zähflüssig, um zwischen 200 und 250° so zähe zu werden, daß man das Gefäß umdrehen kann, ohne ein Ausfließen befürchten zu müssen. Gegen 330° nimmt sie wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit an, bis bei 444,5° sich der Schwefel in einen braunen Dampf verwandelt. Die Entzündungstemperatur des Schwefels liegt bei 266° C.

Das spezifische Gewicht des Schwefeldampfes beträgt bei 860 bis 1040° 2,23 (Luft = 1), oder 31,83 (H = 1), bei niedrigerer Temperatur (500°) ist das spezifische Gewicht ein anomales: 6,65 (Luft = 1) oder 95,49 (H = 1). Bei 193° und einem Druck von 2 mm ergibt sich das spezifische Gewicht des Schwefeldampfes sogar als 7,85 (Luft = 1). Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß die Moleküle des dampfförmigen Schwefels bei 500° aus 6, bei noch niedrigerer Temperatur sogar aus 8 Atomen bestehen; bei steigender Temperatur zerfallen die acht-, bzw. sechsatomigen Schwefelmoleküle allmählich in normale zweiatomige, und zwar beginnt dieser Zerfall (Dissoziation) gegen 600° und ist bei 860° vollendet.

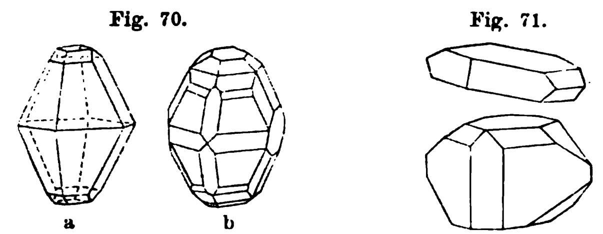
Der Schwefel kommt in mehreren Modifikationen, sowohl im kristallisierten, wie auch im amorphen Zustande vor. Kristallisiert ist derselbe mindestens dimorph, indem er sich findet als:

1. Gewöhnlicher oder rhombischer oder oktaedrischer oder α-Schwefel in gelben, durchscheinenden, rhombischen Oktaedern, und zwar fertig gebildet in der Natur, sowie ausgeschieden aus Schwefelkohlenstofflösung (Fig. 70). Spezif. Gew. = 2,05 bis 2,07 (Wasser = 1), Schmelzp. 114,5°.

2. Monokliner oder prismatischer oder β-Schwefel in bräunlichgelben, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche sich beim

langsamen Erkalten des geschmolzenen Schwefels bilden (Fig. 71)[1]). Von dem monoklinen Schwefel werden drei und mehr Modifikationen unterschieden (Muthmann, Engel, Brauns), welche entstehen, wenn

Fig. 70. Fig. 71.



man kleine Mengen stark erhitzten Schwefels rasch abkühlt. Diese Schwefelmodifikationen besitzen jedoch eine noch geringere Beständigkeit als der gewöhnliche monokline Schwefel. Spezif. Gew. = 1,96 bis 1,98 (Wasser = 1), Schmelzp. 120°. Der monokline Schwefel besitzt nur eine geringe Beständigkeit, indem er beim Aufbewahren schnell undurchsichtig wird und sich in Aggregate kleiner, gelber, rhombischer Oktaeder verwandelt. Erhitzt man dagegen einen durchsichtigen Kristall des rhombischen Schwefels einige Zeit lang etwas über 94,5° C, so wird er undurchsichtig, indem er sich in ein Aggregat kleiner monokliner Kristalle verwandelt. Wird umgekehrt die monokline Form des Schwefels unter 94,5° C abgekühlt, so geht dieselbe in die rhombische über. Bei 94,5° C — dem Übergangspunkte — sind beide Formen des kristallisierten Schwefels nebeneinander beständig.

Stoffe, die durch Temperaturwechsel nach Belieben in verschiedene Kristallformen übergeführt werden können, bezeichnet man als enantiotrop.

Auch beim raschen Abkühlen von heiß gesättigten Lösungen des Schwefels in Alkohol, Benzol oder Schwefelammonium scheidet sich derselbe in monokliner Form aus.

In beiden Kristallformen löst sich der Schwefel leicht in Schwefelkohlenstoff.

Der amorphe Schwefel ist ebenfalls in mehreren Modifikationen bekannt, die sich durch die äußere Beschaffenheit und durch die verschiedene Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheiden.

1. Zäher oder plastischer Schwefel; derselbe wird als eine gelbbraune, zähe, plastische Masse vom spezif. Gew. 1,957 (Wasser = 1) erhalten, wenn man Schwefel auf 250° C erhitzt und die geschmolzene Masse in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser gießt. Dieser zähe Schwefel scheint aus zwei Modifikationen zu bestehen, wenigstens löst

[1]) Zur Gewinnung des monoklinen Schwefels schmilzt man eine größere Menge gewöhnlichen Schwefels in einem irdenen Topfe und läßt dann langsam erkalten, bis sich auf der Oberfläche eine Kruste von erstarrtem Schwefel gebildet hat. Durchstößt man hierauf die letztere und läßt dann den flüssig gebliebenen Anteil des Schwefels ausfließen, so sind die Innenwandungen mit langen, bräunlichgelb gefärbten Prismen besetzt.

er sich in Schwefelkohlenstoff nur teilweise auf unter Zurücklassung eines gelblichen, amorphen Pulvers von amorphem, unlöslichem Schwefel. Bei der Aufbewahrung erhärtet der zähe Schwefel bald zu einer spröden, gelbgrauen, undurchsichtigen Masse, deren Pulver ebenfalls nur zum Teil in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Die Menge dieses unlöslichen, amorphen Schwefels ist um so größer, je länger man den geschmolzenen Schwefel auf höherer Temperatur erhält und je plötzlicher und stärker man ihn abkühlt. Bei 94,5° C geht der zähe Schwefel unter Wärmeentwickelung in rhombischen Schwefel über.

2. Pulveriger, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel bildet den Hauptbestandteil der sogenannten Schwefelblumen. Derselbe wird ferner gebildet beim Erhärten des zähen Schwefels (vgl. oben), bei der Einwirkung von intensivem Sonnenlicht auf gelösten oder auf geschmolzenen Schwefel, bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natriumthiosulfatlösung usw. Der pulverige, unlösliche Schwefel bildet im reinen Zustande ein gelbes, lockeres Pulver von 2,046 spezif. Gew. Er schmilzt erst oberhalb 120° C. Bei sehr langer Aufbewahrung geht er allmählich in gewöhnlichen rhombischen Schwefel über; schneller vollzieht sich diese Umwandlung bei 100° C.

3. Pulveriger, in Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel scheidet sich als feines, gelblichweißes Pulver, Schwefelmilch, ab bei der Zerlegung von Kalium-, Natrium- oder Calciumpolysulfid durch Salzsäure (s. *Sulfur praecipitatum*).

Die Existenz der verschiedenen, allotropen Modifikationen des Schwefels, deren Anzahl anscheinend noch größer ist als die, welche im vorstehenden beschrieben wurde, wird vermutlich bedingt durch die verschiedene Anzahl von Atomen, welche in den Einzelmolekülen enthalten sind.

Der Übergang des monoklinen Schwefels in den rhombischen und der unlöslichen Modifikation in die lösliche ist von Wärmeentwickelung begleitet. Durch Schmelzen und Umkristallisieren der wieder erkalteten Masse aus Schwefelkohlenstoff lassen sich alle Modifikationen des Schwefels in die gewöhnliche, rhombische überführen.

An der Luft erhitzt, schmilzt der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2. Dem als Verbrennungsprodukt des Schwefels gebildeten Schwefligsäureanhydrid sind geringe Mengen (2,5 Proz.) Schwefelsäureanhydrid: SO^3, beigemengt. Erhitzt man den Schwefel auf einer Platte im Luftbade rasch auf 180° C, so tritt eine eigentümliche Phosphoreszenz ein, die sich durch das Auftreten weißer Flämmchen bemerkbar macht. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Schwefel in der Kälte nicht verändert, in der Wärme jedoch unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid (s. dort) gelöst. Durch Digestion mit konzentrierter Salpetersäure, Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat, sowie unter Einwirkung anderer Oxydationsmittel wird der Schwefel allmählich in Schwefelsäure ver-

wandelt. Kali- und Natronlauge, sowie Kalkmilch lösen den Schwefel in der Wärme auf unter Bildung von Polysulfid und Thiosulfat, z. B.:

$$12S + 6KOH = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$$

Kaliumhydroxyd Kaliumpentasulfid Kaliumthiosulfat.

Ammoniakflüssigkeit wirkt in der Kälte nicht auf Schwefel ein, auch in der Wärme ist die Einwirkung eine viel schwächere als die der Kali- oder Natronlauge. Über das Verhalten des Schwefels gegen Alkalicarbonate s. Schwefelleber.

Wasser wirkt selbst bei Siedehitze kaum lösend auf den Schwefel ein, jedoch entstehen hierbei geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Wird das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 150° vorgenommen, so werden letztere Verbindungen in etwas reichlicherer Menge gebildet. Geringe Mengen von Schwefel lassen sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Erkennung. Um den Schwefel im freien Zustande zu erkennen, genügt es, denselben bei Luftzutritt zu erhitzen, wobei er unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe von Schwefligsäureanhydrid mit blauer Flamme verbrennt. Im gebundenen Zustande läßt sich der Schwefel am einfachsten nachweisen, indem man die betreffende Verbindung mit der zwei- bis dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats mischt und dieses Gemisch dann auf einem Stück Holzkohle mittels einer Lötrohrflamme einige Zeit schmilzt. Die von einem Gehalt an Schwefelnatrium gelb gefärbte Schmelze — Hepar — entwickelt, mit verdünnter Säure betupft, den Geruch nach Schwefelwasserstoff; auf eine Silbermünze gebracht und mit Wasser befeuchtet, verursacht sie einen braunschwarzen Fleck von Schwefelsilber. Der wässerige, filtrierte Auszug wird auf Zusatz von Nitroprussidnatriumlösung schön blauviolett gefärbt. In den Schwefelmetallen kennzeichnet sich die Anwesenheit des Schwefels meist schon durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, bezüglich die gleichzeitige Abscheidung zusammengeballter Schwefelmassen, welche eintritt, wenn man die Schwefelmetalle mit Salzsäure erwärmt.

Um den Schwefel in einer Verbindung quantitativ zu bestimmen, führt man denselben in Schwefelsäure über; die feingepulverte Verbindung (vielleicht ein Kies oder eine Blende) ist zu diesem Behufe mit der dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats, sowie mit der vierfachen Menge Salpeter innig zu mischen, das Gemisch in einem Platintiegel allmählich bis zum Schmelzen zu erhitzen und einige Zeit darin zu erhalten. Die erkaltete Schmelze ist alsdann mit heißem Wasser auszuziehen, die Lösung zu filtrieren, das Ungelöste sorgfältig auszuwaschen, das Filtrat mit Salzsäure sauer zu machen und die Lösung wiederholt mit Salzsäure, behufs Entfernung der Salpetersäure, zu verdampfen. Der Rückstand ist hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser aufzunehmen, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen und die Schwefelsäure heiß durch Chlorbaryumlösung als Baryumsulfat zu fällen; letzteres ist nach dem Absetzen, Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen und Glühen zu wägen und daraus dann der Schwefel nach folgendem Ansatze zu berechnen:

$BaSO^4 : S =$ gefundene Menge $BaSO^4 : x$
233,4 : 32.

Die Überführung des Schwefels in Schwefelsäure kann auch durch Digestion mit Salpetersäurehydrat oder durch Erhitzen mit der 50fachen Menge eines Gemisches aus 1 Tl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Tln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 spezif. Gew. bewirkt werden. Die erzielte Lösung ist alsdann vor der Fällung mit Chlorbaryum von Salpetersäure, wie oben erörtert ist, zu befreien. Ist die Lösung stark eisenhaltig, wie es bei der Untersuchung von Schwefelkies usw. der Fall ist, so versetze man die schwefelsäurehaltige Lösung nach dem Erkalten mit verdünntem Ammoniak im Überschuß, erhitze alsdann die Mischung bis nahe zum Sieden und füge hierauf, ohne auf den Niederschlag von Eisenhydroxyd Rücksicht zu nehmen, Chlorbaryumlösung zu. Alsdann säuere man das Gemisch mit Salzsäure an, erwärme etwa zwei Stunden lang, lasse hierauf erkalten und gieße die klare Flüssigkeit möglichst vollständig durch ein Filter ab. Der im Becherglase verbliebene Baryumsulfatniederschlag werde wiederholt mit stark verdünnter Salzsäure digeriert und schließlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Bei direkter Fällung von stark eisenhaltigen Lösungen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum mischt sich dem Baryumsulfat Ferrisulfat bei (F. W. Küster).

Der Schwefel verbindet sich mit Leichtigkeit, namentlich bei erhöhter Temperatur, mit fast allen Elementen, mit einigen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Die Verbindungen mit den Metallen bezeichnet man je nach der Menge des darin enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als Einfach-, Zweifach- und Mehrfach-Schwefelverbindungen. Z. B.: Cu^2S Kupfersulfür, CuS Kupfersulfid; K^2S Einfach-Schwefelkalium, K^2S^2 Zweifach-Schwefelkalium, K^2S^5 Fünffach-Schwefelkalium usw. Von den Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind die der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle infolge starker Ionisierung in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich, wogegen die der Schwermetalle darin (praktisch) unlöslich sind. Letztere lösen sich teilweise, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in verdünnter Salzsäure, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink; teilweise erfordern sie zur Lösung konzentrierte Salzsäure, wie z. B. Schwefelantimon, Schwefelnickel, Schwefelkobalt; teilweise sind sie darin sogar ganz unlöslich, wie z. B. Schwefelarsen, Schwefelquecksilber. Diese Löslichkeit einiger Metallsulfide in Salzsäure dürfte auf eine minimale, die Reaktion einleitende Ionisierung derselben durch Wasser zurückzuführen sein. Von Salpetersäure werden alle Schwefelverbindungen (Goldsulfid und Quecksilbersulfid, welche nur in Königswasser löslich sind, ausgenommen), namentlich beim Erwärmen, zerlegt. Beim Erhitzen an der Luft erleiden sämtliche Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid eine Zersetzung. Einige der in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen verändern sich im frisch gefällten Zustande sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie Sauerstoff aufnehmen und eine teilweise Oxydation erleiden; z. B. Schwefeleisen, Schwefelkupfer. Eine ähnliche Veränderung erleiden auch die Lösungen der Schwefelmetalle.

Durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich dieselben in Mehrfach-Schwefelverbindungen — Polysulfide — und unterschwefligsaures Salz, infolgedessen nehmen die betreffenden Lösungen eine gelbe Farbe an (s. Schwefelammonium).

Die wässerigen Lösungen der Einfach-Schwefelmetalle sind farblos; bei dem Übergießen mit Säuren liefern sie Schwefelwasserstoff und ein der angewandten Säure entsprechendes Salz; die Lösungen der Mehrfach-Schwefelmetalle (Polysulfide), welche gelb oder gelbbraun gefärbt sind, geben hierbei außerdem noch Schwefel ab:

$$K^2S + 2HCl = 2KCl + H^2S$$
$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + 4S$$

Einige der Einfach-Schwefelmetalle, die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, liefern bei dem Zusammenbringen mit Wasser, durch Aufnahme desselben, wasserstoffhaltige Verbindungen, welche man als Sulfhydrate bezeichnet. Dieselben entsprechen den Hydroxylverbindungen oder sogenannten Hydraten; an Stelle des Sauerstoffs enthalten sie Schwefel:

KSH	KOH
Kaliumsulfhydrat	Kaliumhydrat oder Kaliumhydroxyd

$$K^2S + H^2O = KSH + KOH$$

Anwendung. Die Verwendung des Schwefels ist eine sehr ausgedehnte. Große Mengen desselben dienen zur Fabrikation des schwarzen Schießpulvers und des Ultramarins, zum Vulkanisieren des Kautschuks, zur Bekämpfung der Traubenkrankheit (*Oïdium Tuckeri*), sowie zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid zur Fabrikation von Schwefelsäure, zum Bleichen, Desinfizieren usw. Für pharmazeutische Zwecke findet der Schwefel in folgender Gestalt Verwendung.

I. Gewöhnlicher Schwefel.

Der Schwefel findet entweder Verwendung als Stangenschwefel (*Sulfur in baculis*), ein kristallinischer, in Schwefelkohlenstoff vollständig oder doch nahezu vollständig löslicher Schwefel, oder in feiner Verteilung als Schwefelblumen (*Flores sulfuris, Sulfur sublimatum*), ein Gemenge aus wenig kristallinischem und viel amorphem Schwefel, welches mithin in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich ist.

Der Stangenschwefel findet sich im Handel in gelben, glänzenden, etwas konischen, mehr oder minder runden Stücken von 5 bis 8 cm Durchmesser. Derselbe zeigt ein kristallinisches Gefüge und läßt daher ein knisterndes Geräusch wahrnehmen, wenn er mit der Hand gedrückt wird. Frisch hergestellt, besteht der Stangenschwefel aus monoklinen Kristallaggregaten, welche jedoch alsbald in Aggregate kleiner rhombischer Oktaeder übergehen. Fein zerrieben erscheint er unter dem Mikroskop in durchscheinenden Kristallfragmenten.

Die Schwefelblumen bilden ein fast geruch- und geschmackloses, gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop als ein Gemisch von

kleinen, glatten, unregelmäßigen, meist aneinander gereihten, undurchsichtigen Kügelchen mit wenigen durchscheinenden Kristallfragmenten erscheint. Die Löslichkeit der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff vermehrt sich bei sehr langem Aufbewahren, sowie bei längerem Erhitzen auf 100° C. Kocht man die Schwefelblumen längere Zeit mit Wasser, so verlieren sie ihre gelbe Farbe, ballen sich zu Kugeln zusammen und lösen sich alsdann nach dem Trocknen vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefel des Handels enthält außer kleinen Mengen von zufälligen Verunreinigungen (bis zu 1 Proz.), die bei dem Verflüchtigen einer Probe in einem Porzellanschälchen zurückbleiben, etwas Eisencarbid, welches sich beim Sieden desselben und bei der Destillation als schwarze Masse ausscheidet, sowie Spuren von Schwefelsäure — daher die schwach saure Reaktion desselben —, bisweilen auch Arsen und Selen. (Prüfung hierauf siehe unter *Sulfur depuratum*.)

II. Gereinigter Schwefel, *Sulfur depuratum s. lotum.*

Um den gewöhnlichen Schwefel, die Schwefelblumen, von beigemengter Schwefelsäure und etwaigem Schwefelarsen zu befreien, wird derselbe mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert, welche die Schwefelsäure als Ammoniumsulfat: $(NH^4)^2SO^4$, bindet und das Schwefelarsen als Ammoniumarsenit: $(NH^4)^3AsO^3$, und Ammoniumsulfarsenit: $(NH^4)^3AsS^3$, löst:

$$H^2SO^4 + 2NH^4.OH = (NH^4)^2SO^4 + 2H^2O$$
$$As^2S^3 + 6NH^4.OH = (NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 3H^2O.$$

Ob sich hierbei außer obigen Verbindungen auch Ammoniumsulfarsenat: $(NH^4)^3AsS^4$, und Ammoniumsulfoxyarsenat: $(NH^4)^3AsO^3S$, bildet, mag dahingestellt bleiben.

Zu diesem Behufe sind 10 Tle. zuvor frisch durch ein Sieb geriebener Schwefelblumen mit 7 Tln. destillierten Wassers, dem 1 Tl. Salmiakgeist zugefügt ist, in einem Topfe zu einer gleichmäßigen, breiförmigen Masse anzurühren und unter zeitweiligem Umrühren einen bis zwei Tage lang zu digerieren. Der auf einem Spitzbeutel gesammelte Schwefel ist sodann so lange mit destilliertem Wasser auszuwaschen, als noch eine alkalische Reaktion bemerkbar ist, hierauf auszupressen und zerkleinert bei mäßiger Wärme (25 bis 30°) zu trocknen.

Derartig gereinigter Schwefel bildet ein trockenes, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches, in einem Porzellanschälchen erhitzt, sich bis auf eine sehr kleine Menge (1 Proz.) verflüchtigen muß. Die sonstige gute Beschaffenheit des gereinigten Schwefels ergibt sich durch folgende Merkmale:

1. Neutrale Reaktion. Schüttelt man einige Gramm des zu prüfenden Schwefels in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge Wasser an, so zeige das Filtrat keine saure Reaktion; letztere ist entweder durch empfindliches blaues Lackmuspapier oder schärfer in der Weise zu erkennen, daß man in einem Reagenzglase etwas Wasser mit empfindlicher

Lackmuslösung schwach violett färbt, dasselbe in zwei gleiche Teile teilt und zu dem einen Teile von dem zu prüfenden Filtrat, zu dem anderen ein jener Menge entsprechendes Quantum Wasser zugibt und beide Flüssigkeiten dann miteinander vergleicht; es darf sich keine Differenz in der Färbung bemerkbar machen.

2. Arsen. Der nach dem Behandeln mit Wasser zurückgebliebene Schwefel wird mit der zehnfachen Menge Salmiakgeist gelinde erwärmt, die Mischung hierauf filtriert und das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht. Es darf sich weder sofort, noch nach längerer Zeit eine gelbe Trübung von Schwefelarsen (As^2S^3) zeigen:

1. $As^2S^3 + 6NH^4.OH = (NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 3H^2O$.
2. $(NH^4)^3AsO^3 + (NH^4)^3AsS^3 + 6HCl = As^2S^3 + 6NH^4Cl + 3H^2O$.

Auch durch Hinzufügen eines gleichen Volums starken Schwefelwasserstoffwassers zu dem mit Salzsäure sauer gemachten, ammoniakalischen Auszuge werde keine gelbe Trübung veranlaßt. Letztere Probe ist erforderlich, da der Schwefel neben Schwefelarsen bisweilen auch Arsenigsäureanhydrid enthält.

3. Fremde Beimengungen. Bei Luftzutritt verbrannt, hinterlasse der gereinigte Schwefel nicht mehr als 1 Proz. feuerbeständigen Rückstand.

4. Selen. Einige Gramm Schwefel mit einer Auflösung von Cyankalium (1 : 5) gekocht, die Flüssigkeit, welche ev. Selencyankalium: KCNSe, enthält, filtriert und mit Salzsäure sauer gemacht, darf weder sofort, noch nach 12stündigem Stehen eine rötliche Ausscheidung von Selen: Se, liefern:

$$Se + KCN = KCNSe$$
$$KCNSe + HCl = Se + KCl + CNH.$$

5. Zur Ermittelung des Wassergehaltes trockne man eine abgewogene Menge des Schwefels bei 70° C bis zur Gewichtskonstanz.

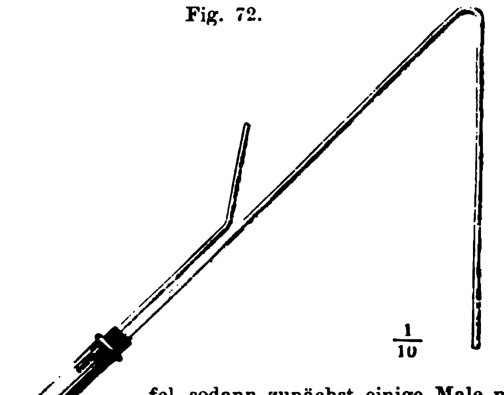
III. Präzipitierter Schwefel, *Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris.*

Die Darstellung des gefällten Schwefels, welche bereits von Geber im 8. Jahrhundert gelehrt wurde, zerfällt in zwei Teile: 1. die Darstellung eines Polysulfides, und 2. die Zerlegung desselben durch eine Säure. Zur Darstellung des sich am meisten zu diesem Zwecke empfehlenden Calciumpolysulfids verfährt man in folgender Weise.

12 bis 13 Tle. frisch gebrannten Ätzkalks werden in einem eisernen Kessel mit gewöhnlichem Wasser durchfeuchtet, die allmählich gebildeten pulverigen Massen von Calciumhydroxyd mit 60 Tln. Wasser in einen Brei verwandelt, letzterem 24 Tle. gereinigten Schwefels (*Sulfur depuratum*) gleichmäßig zugemischt und dann der Masse noch 240 Tle. Wasser zugefügt. Dieses Gemisch wird unter Ergänzung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis aller Schwefel gelöst ist und die braungelbe Farbe der Lösung nicht mehr an Intensität zunimmt; war der angewendete Kalk stark eisenhaltig, so nimmt die Flüssigkeit von suspendiertem Schwefeleisen eine grünliche Färbung an. Die Lösung wird sodann nach einem kurzen Absetzenlassen durch Colieren von dem Rückstande getrennt, letzterer mit 120 bis 150 Tln. Wasser nochmals ausgekocht, schließlich das Ungelöste auf demselben Colatorium gesammelt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Die so gewonnenen, miteinander gemischten, gelbbraunen Flüssigkeiten werden in gut verschlossenen Flaschen so lange beiseite gestellt, bis sie sich vollständig durch Absetzen geklärt haben, und sodann mittels einer geeigneten Hebervorrichtung (Fig. 72 a. f. S.), ohne den Bodensatz aufzurühren, klar abgezogen. Die letzten in der Flasche verbleibenden Anteile sind zu filtrieren.

Die insgesamt noch auf 500 bis 600 Tle. zu verdünnenden, vollstä erkalteten Flüssigkeiten werden in einem geräumigen Topfe oder Fasse m viel Salzsäure (etwa 30 bis 32 Tln. reiner offizineller Salzsäure), welche dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist, unter kräftigem Umrü

Fig. 72.



versetzt, bis die Farbe und mit ihr alkalische Reaktion Flüssigkeit nahezu schwunden und an d Stelle eine sehr schw alkalische oder n trale Reaktion treten ist (vgl. An kung). Nach dem Abs des ausgeschiedenen, verteilten Schwefels die überstehende Flü keit möglichst vollstä davon getrennt, der Sc fel sodann zunächst einige Male mit gewöhnlichem Wa hierauf zwei- bis dreimal mit salzsäurehaltigem und sch lich mit reinem, destilliertem Wasser so lange ausgewas bis im Filtrat auf Zusatz von Silbernitratlösung keine O sierung mehr eintritt. Das Auswaschen geschieht mögl durch wiederholtes Anrühren und Dekantieren in dem zur Fällung nutzten Gefäße, und erst, nachdem nur noch eine schwache Chlorreal eintritt, auf einem Filter, Colatorium oder in einem Spitzbeutel. De erhaltene Schwefel wird gepreßt, zerkleinert und bei einer 25 bis 30° n übersteigenden Temperatur getrocknet. Eine höhere Temperatur hat teilweise Oxydation des fein verteilten Schwefels zu schwefliger Säure, züglich Schwefelsäure und eine dadurch bedingte saure Reaktion des fert Präparats zur Folge.

Der Vorgang der Einwirkung von Ätzkalk auf Schwefel bei Gegen von Wasser ist folgender:

I.	$3\,Ca(OH)^2$	+	$12\,S$	=	CaS^2O^3	+	$2\,CaS^5$
	Calciumhydroxyd				Calciumthiosulfat		Fünffach-Schwefelcalcium
	(CaO : 168,3)		(384)				

384 Tle. Schwefel erfordern also 168,3 Tle. Ätzkalk, oder wenn den Verunreinigungen, welche in dem gewöhnlichen Ätzkalk enthalten Rechnung trägt, 2 Tle. Schwefel — 1 Tl. Ätzkalk. Ein Teil des gebild Calciumthiosulfats wird durch das anhaltende Kochen in Schwefel und ciumsulfit, letzteres unter Umständen auch durch den Sauerstoff der teilweise in Calciumsulfat übergeführt:

A.	CaS^2O^3	=	$CaSO^3$	+	S
	Calciumthiosulfat		Calciumsulfit		Schwefel
B.	$CaSO^3$	+	O	=	$CaSO^4$
	Calciumsulfit		Sauerstoff		Calciumsulfat.

Wird zu der gelben Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und Calc thiosulfat Salzsäure (nicht umgekehrt!) nur so lange zugesetzt, bis die G färbung und damit die alkalische Reaktion eben verschwunden ist, so nur das Fünffach-Schwefelcalcium nach folgender Gleichung zerlegt:

von Schwefel:

$$CaS^2O^3 + 2HCl = CaCl^2 + SO^2 + H^2O + S.$$
$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 3S.$$

doch der auf diese Weise noch gewonnene Schwefel nicht in kohlenstoff löslich ist, indem er nicht die feine Verteilung be- er aus der alkalischen Schwefelcalciumlösung abgeschiedene, viel- bisweilen weich und zähe abscheidet und erst allmählich erhärtet, Schwefelmenge bei der Darstellung des *Sulfur praecipitatum* un- :htigt zu lassen, und ist zu diesem Zweck der gelben alkalischen Salzsäure nur bis zur neutralen Reaktion hinzuzufügen.

on den nach Gleichung I angewendeten 12 At. Schwefel nur Bildung von Schwefelcalcium (CaS^5) Verwendung finden und von .t. wieder nur 8 At. nach Gleichung II als Schwefel abgeschieden beträgt, wenn man bis zu oben erwähntem Punkte Salzsäure zu- 1eoretische Ausbeute nur 66,66 Proz., die in praxi durch unver- Verluste auf etwa 60 Proz. herabsinkt.

die Schwefelcalciumlösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion › steigt im günstigsten Falle (in praxi) die Ausbeute an Schwefel bis 85 Proz., obschon theoretisch nach den Gleichungen II, III er in Arbeit genommene Schwefel als *Sulfur praecipitatum* wieder- werden müßte. Abgesehen von den durch die Gleichungen A. gedrückten Verlusten an Calciumthiosulfat, entweicht auch unter Bedingungen Schwefelwasserstoff in beträchtlichen Mengen, da die drei Gleichungen II, III und IV illustrierten Prozesse sich nicht der, sondern selbst bei starkem Umrühren der Flüssigkeit nach- ollziehen.

'ällung des Schwefels ist an einem gut ventilierten Orte vorzu-

nan an Stelle des gereinigten Schwefels arsenhaltigen, sublimierten ngewendet, so ist, um das Schwefelarsen als Calciumsulfarseniat: , in Lösung zu erhalten, nur so viel Salzsäure zu der Schwefel-



Pulver. Der präzipitierte Schwefel unterscheidet sich von dem gereinigten Schwefel dadurch, daß er vermöge seiner feinen Verteilung, bei richtiger Bereitungsweise, vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

Die sonstige gute Beschaffenheit des gefällten Schwefels ergibt sich weiter durch die unter *Sulfur depuratum* angegebenen Merkmale. Mit verdünnter Salzsäure digeriert, gebe derselbe nichts an dieselbe ab; letzteres ist durch Verdunsten des Filtrates in einem Glasschälchen oder durch Versetzen desselben mit Natriumcarbonatlösung im Überschusse und gelindes Erwärmen, wodurch keinerlei Trübung (Kalk, Eisen) bewirkt werden darf, leicht zu erkennen. 1 g *Sulfur praecipitatum* hinterlasse beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand.

IV. Grauer Schwefel, *Sulfur griseum s. caballinum.*

Als sogenannter grauer Schwefel finden bisweilen die erdigen, meist Arsen enthaltenden Rückstände der Schwefelsublimation zu Veterinärzwecken eine Verwendung.

Schwefelbalsam. *Balsamum sulfuris s. Oleum lini sulfuratum.* Unter diesem Namen ist eine Lösung des zähen, amorphen Schwefels in Leinöl als obsoletes Arzneimittel im Gebrauch. Die Darstellung geschieht in folgender Weise: 12 Tle. Leinöl werden in einem geräumigen, mindestens das Drei- bis Vierfache dem Volum nach fassenden eisernen Kessel bis zum beginnenden Sieden (etwa 260°) erhitzt, der Kessel dann vom Feuer abgenommen und möglichst schnell 1 Tl. erwärmten, vollkommen trockenen, fein gepulverten Stangenschwefels in das erhitzte Öl eingetragen. Unter Aufschäumen löst sich der Schwefel zu einer braunen, sirupartigen, in Terpentinöl vollkommen löslichen Flüssigkeit.

Über die chemische Natur der in dem Schwefelbalsam enthaltenen schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist Positives nicht bekannt.

Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelwasserstoff: H^2S.

Molekulargewicht 34 (*33,83 H = 1; 34,07 O = 16*).

(In 100 Tln., H: 5,93, S: 94,07.)

Syn.: *Acidum sulfhydricum, Acidum hydrothionicum.* Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff, welcher zuerst von Scheele genauer untersucht worden ist, findet sich in einigen der Erde entströmenden vulkanischen Gasen; gelöst in Wasser in den sogenannten Schwefelwässern, sowie überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe der trockenen Destillation unterworfen werden, daher im rohen Leuchtgas, oder in Fäulnis begriffen sind, daher in den Kloaken, faulen Eiern usw. Spuren von Schwefelwasserstoff treten auch beim Kochen der Milch auf.

Bildung. Die Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff erfolgt mit ziemlicher Leichtigkeit, wenn die beiden

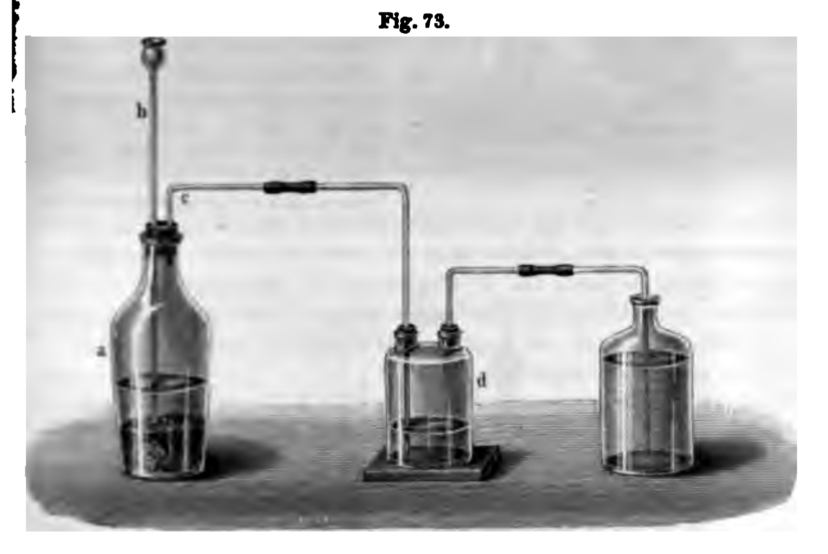
Elemente im Entstehungsmoment, *statu nascendi*, zusammentreffen. In kleiner Menge läßt sich der Schwefelwasserstoff erhalten, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel, oder wenn man Wasserdampf und Schwefeldampf gleichzeitig über glühenden Bimsstein leitet. Spuren dieses Gases bilden sich auch beim Kochen von Schwefelblumen mit Wasser. Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs läßt man verdünnte Säuren — Schwefelsäure, Salzsäure — auf Schwefelmetalle — gewöhnlich Schwefeleisen — einwirken, welche hierbei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines der angewendeten Säure entsprechenden Metallsalzes sich zersetzen:

$$FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S$$
Schwefeleisen, Schwefelsäure, Ferrosulfat, Schwefelwasserstoff

$$FeS + 2HCl = FeCl^2 + H^2S$$
Schwefeleisen, Chlorwasserstoff, Eisenchlorür, Schwefelwasserstoff.

Darstellung. Behufs Entwickelung von Schwefelwasserstoff werden die in der Flasche *a* (Fig. 73) befindlichen haselnußgroßen Stücke von Schwefeleisen mit einer zur Bedeckung derselben genügenden Menge Wasser

Fig. 73.

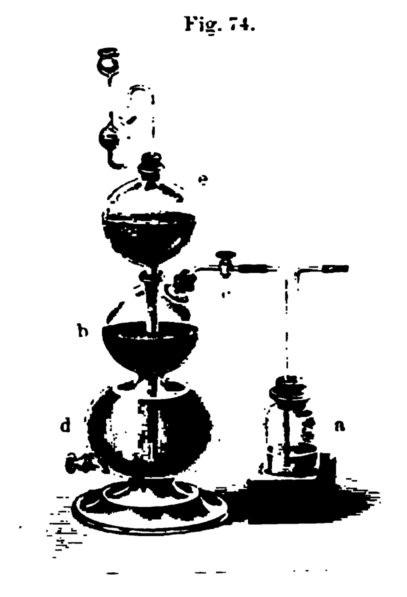


übergossen und sodann durch das Trichterrohr *b* so viel rohe Salzsäure zugefügt, bis nach dem Umschütteln eine gleichmäßige Gasentwickelung erfolgt. Das entwickelte Gas ist noch mittels Hindurchleitens durch das in der Waschflasche *d* befindliche Wasser zu reinigen.

Um eine länger anhaltende, beliebig zu unterbrechende Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu ermöglichen, bedient man sich des Kippschen Gasentwickelungsapparates (Fig. 74 a. f. S.). Die beiden Glaskugeln *b* und *d*, von denen die mittlere *b* zur Aufnahme des Schwefeleisens, die untere *d* zur Aufnahme der verdünnten rohen Salzsäure (1 : 1) dient, sind durch einen engen Hals verbunden. In den einen Tubus der oberen Kugel *b* paßt luftdicht das lange, bis in die unterste Kugel hineinreichende Ansatzrohr der dritten Kugel, welche man oben entweder offen läßt oder mit einem teilweise

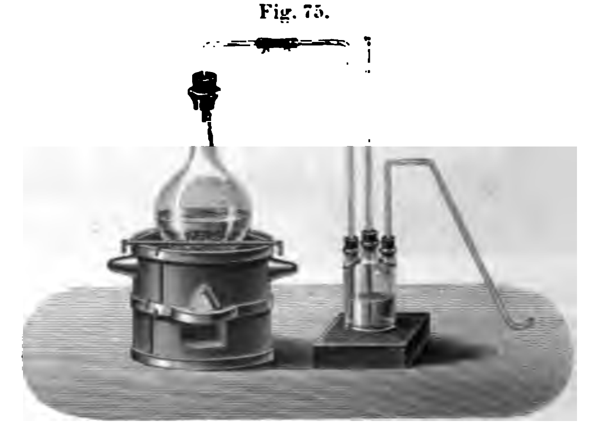
gefüllten Sicherheitsrohr verschließt. Gießt man die verdünnte Säure in die obere Kugel hinein, so füllt sich zunächst damit die untere Kugel *d*, und es dringt dann die Säure von hier aus in die mittlere, durch den Tubus *e* mit Schwefeleisen beschickte Kugel *b* ein. Das hierdurch entwickelte Schwefelwasserstoffgas entweicht durch ein in den Tubus *c* eingepaßtes, mit Glashahn versehenes Rohr. Wünscht man den Gasstrom zu unterbrechen, so schließt man den Glashahn. Infolge des hierdurch in *b* entstehenden Gasdruckes tritt die darin befindliche Säure zunächst in *d* ein und von hier aus durch das Ansatzrohr in die obere Kugel wieder zurück.

Fig. 74.



Das aus Schwefeleisen dargestellte Schwefelwasserstoffgas enthält fast immer freien Wasserstoff, da ersteres gewöhnlich etwas metallisches Eisen enthält, eine Beimengung, die jedoch für analytische Zwecke nicht in Betracht kommt. Bei Anwendung von arsenhaltigem Schwefeleisen oder von arsenhaltiger Salz- oder Schwefelsäure ist dem entwickelten Schwefelwasserstoffgas jedoch auch stets noch eine geringe Menge von **Arsenwasserstoff** beigemengt. Um reines Schwefelwasserstoffgas darzustellen, bedient man sich daher des arsenfreien Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum laevigatum*), welches man als grobes Pulver mit reiner Salzsäure

Fig. 75.



in dem durch Fig. 75 veranschaulichten Apparat erwärmt; oder des Schwefelcalciums oder Schwefelbaryums (über deren zweckmäßige Bereitung s. dort), welche beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure bereits in der Kälte reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die beiden letzteren Materialien finden in Würfelform zur Entwickelun reinen **arsenfreien** Schwefelwasserstoffs besonders bei der **Ausführun**

forensisch-chemischer Analysen, Verwendung (vgl. Nachweis des Arsens). Arsenfreies Schwefelwasserstoffgas läßt sich für letztere Zwecke auch in der Weise darstellen, daß man Natronlauge von 15 Proz. zunächst mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff sättigt, diese Flüssigkeit in den durch Fig. 73 illustrierten Apparat bringt und durch den Trichter *b* oder besser aus einem kleinen Scheidetrichter, welcher an dessen Stelle in den Stopfen eingepaßt ist, langsam verdünnte Schwefelsäure zufließen läßt (Autenrieth).

Um das gewöhnliche Schwefelwasserstoffgas vollständig von Arsenwasserstoffgas zu befreien, genügt es, dasselbe getrocknet ($CaCl^2$) in einem langsamen Strome durch ein 30 bis 40 cm langes, etwa 0,5 cm weites Rohr, in dem man dreimal 5 g zerriebenen Jods in 5 bis 6 cm langer Schicht je zwischen Glaswolle verteilt hat, zu leiten und alsdann durch Wasser in einer Waschflasche zu waschen. Trockener Schwefelwasserstoff wirkt auf Jod nicht ein, wohl aber wird durch letzteres der beigemengte Arsenwasserstoff zersetzt (Jacobsen):

$$AsH^3 + 6J = 3HJ + AsJ^3.$$

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, durch Druck und Temperaturerniedrigung zu einer farblosen Flüssigkeit kondensierbares Gas (Druck von 15 At. bei + 10°). Der flüssige Schwefelwasserstoff ist leichter als Wasser. Derselbe siedet bei 755,2 mm Druck bei — 60,4° und erstarrt zu einer eisähnlichen Masse bei — 85°. An der Luft verbrennt das Gas mit blaßblauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2, und Wasser:

$$H^2S + 3O = SO^2 + H^2O,$$

bei unzureichendem Luftzutritt dagegen zu Wasser, unter Abscheidung von Schwefel:

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

Erhitzt, zerfällt der Schwefelwasserstoff in seiner Eigenschaft als schwach exothermische Verbindung (s. S. 61) ziemlich leicht in seine Bestandteile, und zwar langsam schon bei 400°, schnell und vollständig bei Glühhitze. Das Schwefelwasserstoffgas hat das spezif. Gew. 1,177 (Luft = 1), 16,92 (H = 1). 1 Liter Schwefelwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,5228 g. Durch die meisten Metalle wird es unter Bildung von Schwefelmetallen und Abscheidung von Wasserstoff zersetzt; so werden z. B. Silber, Kupfer, Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, andere Metalle bedürfen hierzu einer Erhitzung.

Von Kalilauge, Natronlauge und von Salmiakgeist wird Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfhydraten (s. dort) absorbiert. Auf Kalium- und Natriumcarbonatlösung wirkt Schwefelwasserstoff nicht ein.

Der Schwefelwasserstoff verdankt seine Anwendung sowohl in Gasform, als auch in Lösung der Eigenschaft, Metalle aus ihren Lösungen in charakteristischer Weise als Schwefelmetalle abzuscheiden. Da eine Reihe von Metallen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, andere Metalle dagegen auch bei Gegenwart freier Säuren, und wieder andere weder in saurer, noch in neutraler oder alkalischer Lösung hierdurch eine Abscheidung erleiden, so kann man sich desselben bedienen, um die Metalle bei qualitativen und quantita-

tiven Analysen voneinander zu scheiden. So wird z. B. das Eisen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefeleisen gefällt[1]**:**

$$FeSO^4 + 2NH^4.OH + H^2S = FeS + (NH^4)^2SO^4 + 2H^2O$$

Ferrosulfat Ammoniumhydrox. Schwefeleisen Ammoniumsulfat

Kupfer, Blei, Antimon usw. dagegen in saurer Flüssigkeit:

$$CuSO^4 + H^2S = CuS + H^2SO^4$$

Kupfersulfat Schwefelkupfer Schwefelsäure.

Die Salze der alkalischen Erdmetalle und der Alkalimetalle werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind.

Wasser absorbiert sein dreifaches Volum an Schwefelwasserstoffgas und bildet damit eine den Geruch und die Eigenschaften des Gases besitzende farblose, schwach sauer reagierende Flüssigkeit, welche den Namen Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*) führt. Weingeist löst etwa sein zehnfaches Volum an Schwefelwasserstoff auf.

Das Schwefelwasserstoffwasser wird bereitet, indem man das durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitete Gas in möglichst luftfreies, destilliertes Wasser so lange einleitet, bis bei dem Umschütteln der mit dem Finger verschlossenen Absorptionsflasche letzterer nicht mehr angezogen, sondern abgestoßen wird (Fig. 73). Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers können auch die zur Bereitung des Chlorwassers (s. dort) dienenden Absorptionsapparate mit Vorteil Verwendung finden. Das Schwefelwasserstoffwasser ist in vollkommen angefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen (mit dem Stopfen nach unten gekehrt) aufzubewahren, da es sich an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefäßen unter Abscheidung von Schwefel zersetzt:

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

---

[1]) Das verschiedenartige Verhalten der Metallsalze gegen Schwefelwasserstoff findet in folgendem eine Erklärung: der Schwefelwasserstoff erleidet in wässeriger Lösung nur in geringem Umfange eine Ionisierung:

$$H^2S = H^{\cdot}, H^{\cdot} + S'.$$

Letztere wird noch vermindert durch die Gegenwart einer Mineralsäure, die unter diesen Bedingungen reichlich $H^{\cdot}$-Ionen liefert (s. S. 113). Die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (Hg, Cu, Pb usw.) bilden schon bei Gegenwart von S'-Ionen in geringer Konzentration unlösliche Sulfide, wogegen die Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Fe, Mn, Zn usw.) nur Sulfide liefern bei großer Konzentration von S'-Ionen, bzw. Abwesenheit von $H^{\cdot}$-Ionen. Wird durch die Abscheidung eines Sulfids in saurer Lösung (z. B. CuS) das Gleichgewicht zwischen H^2S und seinen Ionen gestört, so wird aufs neue H^2S in Ionen gespalten und infolgedessen abermals Sulfid ausgeschieden. Ein Übermaß von freier Mineralsäure hindert jedoch eine vollständige Ausfällung der meisten Sulfide, da hierdurch eine Rückzersetzung derselben veranlaßt wird.

Die für die Fällung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe geeigneten Bedingungen werden erst durch Zusatz von Ammoniak geliefert, indem dann das durch H^2S gebildete Schwefelammonium: $NH^4.SH$, bzw. $(NH^4)^2S$, in die Ionen:

$$NH^{4\cdot}.SH', \text{ bzw. } NH^{4\cdot}, NH^{4\cdot}.S'$$

gespalten wird.

Dieselbe Zerlegung des Schwefelwasserstoffs bewirken oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure, Brom, Chromsäure usw. Auch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Gas; — sie kann daher nicht zum Trocknen desselben verwendet werden:

$$H^2S + H^2SO^4 = SO^2 + 2H^2O + S.$$

Chlor, Brom, Jod (bei Gegenwart von Wasser) scheiden aus Schwefelwasserstoff ebenfalls Schwefel ab, und zwar unter Bildung der Wasserstoffverbindungen jener Elemente. Trockenes Jod wirkt nicht auf Schwefelwasserstoff ein. Da der Schwefelwasserstoff im reinen, unverdünnten Zustande ein **heftiges Gift** ist, so ist bei dem Arbeiten damit entsprechende Vorsicht anzuwenden.

Der Schwefelwasserstoff trägt den Charakter einer schwachen zweibasischen Säure, als deren salzartige Verbindungen die Sulfhydrate und Sulfide zu betrachten sind, z. B.:

H^2S	KHS	K^2S
Schwefelwasserstoff	Kaliumsulfhydrat	Kaliumsulfid.

Über **Erkennung** und **Bestimmung** des Schwefelwasserstoffs siehe S. 149 und 165. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die betreffende Flüssigkeit mit einem abgemessenen Volum von Arsenigsäurelösung von bekanntem Gehalt (vgl. Chlorwasser) versetzt, das gebildete Schwefelarsen durch Ansäuern der Mischung mit Salzsäure abscheidet und dann durch Titration mit Jodlösung ermittelt, wieviel arsenige Säure in der vom Schwefelarsen abfiltrierten Flüssigkeit[1]) noch enthalten ist. Die Menge des vorhanden gewesenen Schwefelwasserstoffs läßt sich dann aus der Differenz der angewendeten und der unverändert gebliebenen arsenigen Säure leicht berechnen, da nach der Gleichung:

$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O$$

1 Mol. As^2O^3 (198 Tle.) 3 Mol. H^2S (102 Tln.) entspricht (vgl. Leuchtgas, II. organischer Teil).

Wasserstoffpolysulfide. Außer dem gasförmigen Schwefelwasserstoff sind noch einige schwefelreichere Verbindungen des Wasserstoffs, sogenannte Wasserstoffpolysulfide, welche eine ölige Beschaffenheit haben, bekannt. Dieselben bilden übelriechende, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeiten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Schwefelwasserstoff: H^2S, und Schwefel zerfallen. Sie entstehen beim Eingießen von Kalium- oder Calciumpolysulfidlösungen in konzentrierte Salzsäure. Da es jedoch schwierig ist, diese Verbindungen rein darzustellen, so konnte ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden (H^2S^2, H^2S^3, H^2S^4?). Nach **Sabatier** soll sich daraus **Wasserstoffdisulfid**: H^2S^2, durch Destillation im Vakuum als hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellen lassen. Nach **Rebs** soll aus obigen Polysulfiden dagegen nur **Wasserstoffpentasulfid**: H^2S^5, als Öl vom spezif. Gew. 1,71 entstehen. Verbindungen des Wasserstoffhexasulfids (H^2S^6) mit Strychnin und Brucin sind durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Lösungen jener Alkaloide bei Gegenwart von Luft dargestellt worden.

---

[1]) Nach vorheriger Übersättigung mit Natriumbicarbonat.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit Sauerstoff vier Verbindungen, von denen drei als säurebildende Oxyde oder als Säureanhydride zu bezeichnen sind, da sie sich mit Wasser zu starken Säuren vereinigen:

SO^2: Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd,
SO^3: Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd,
S^2O^3: Schwefelsesquioxyd,
S^2O^7: Überschwefelsäureanhydrid oder Schwefelheptoxyd.

Durch Bindung von Wasser liefern die beiden ersteren:

H^2SO^3: Schweflige Säure,
H^2SO^4: Schwefelsäure,
$H^2S^2O^7$: Pyroschwefelsäure.

Eine dem Schwefelsesquioxyd entsprechende Säure ist bisher nicht bekannt, dagegen entspricht dem Überschwefelsäureanhydrid die in Lösung und in ihren Salzen darstellbare

$H^2S^2O^8$: Überschwefelsäure.

Außer diesen Säuren sind noch folgende Säuren des Schwefels, deren Oxyde bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind, bekannt:

$H^2S^2O^4$: Monothionige Säure oder hydromonothionige Säure,
$H^2S^2O^3$: Unterschweflige Säure oder Thioschwefelsäure,
$H^2S^2O^6$: Dithionsäure oder Unterschwefelsäure,
$H^2S^3O^6$: Trithionsäure,
$H^2S^4O^6$: Tetrathionsäure,
$H^2S^5O^6$: Pentathionsäure.

Die Namen dieser letzteren Säuren sind abgeleitet von Thion (*θεῖον*, Schwefel); die denselben vorgesetzten griechischen Zahlwörter geben die Anzahl der darin vorhandenen Schwefelatome an. In diesen Thionsäuren nimmt man das Vorhandensein zweier einwertiger Sulfonsäuregruppen: $-SO^3H$ oder $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}OH\\ \\ \end{matrix}$, an, welche in der Dithionsäure direkt, in den anderen Säuren durch –S–, –S–S–, –S–S–S– miteinander verbunden sind:

$\begin{matrix}SO^3H\\|\\SO^3H\end{matrix}$ Dithionsäure $S\!<\!\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}$ Trithionsäure $S^2\!<\!\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}$ Tetrathionsäure $S^3\!<\!\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}$ Pentathionsäure.

Schwefligsäureanhydrid, Schwefeldioxyd, SO^2.

Molekulargewicht: 64 (*63,59 H = 1; 64,05 O = 16*).

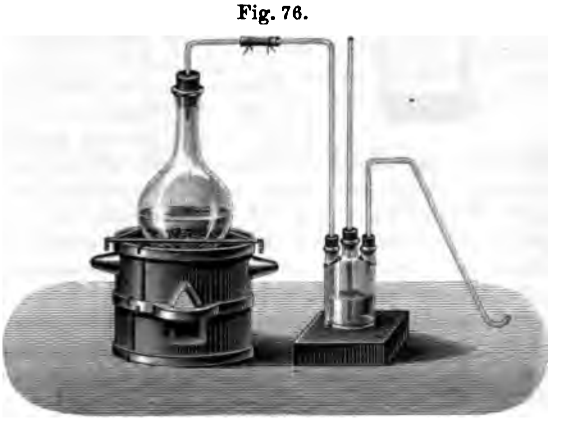
(In 100 Tln., S: 50,04, O: 49,96.)

Das Anhydrid der schwefligen Säure ist als das Verbrennungsprodukt des Schwefels seit den ältesten Zeiten bekannt und wurde als solches zum Räuchern und Bleichen verwendet. Die Eigenart desselben erkannte erst Priestley 1775. Es findet sich fertig gebildet in den vulkanischen Gasen

ldung. Schwefligsäureanhydrid bildet sich nicht nur beim Verdes Schwefels, sondern auch beim Erhitzen schwefelhaltiger Suban der Luft (Rösten von Kiesen und Blenden usw.). Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden (z. B. Zink-, Blei-, , Quecksilberoxyd, Braunstein), bei der Zerlegung der Thiosulfate alzsäure, beim Erhitzen von Schwefelsäure oder von Schwefelsäurel zur Rotglut usw. Um es darzustellen, erhitzt man nach Cavendish :ierte Schwefelsäure mit gewissen Metallen (Kupfer, Quecksilber, oder mit Kohle oder mit Schwefel.

ırstellung. 1. Kupfer und Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke s Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder Blech benutzt und damit ben (Fig. 76) ngefüllt. Auf ofer gießt man nglische Schwe-, daß der Kolmit $^1/_3$ gefüllt erhitzt das Geuf dem Drahts zur Gasentng. Um ein gen der Flüszu verhüten, ann das Feuer zu mäßigen. h entwickelnde l zunächst, um mitgerissener lsäure zu befreien, durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche ın, je nach dem Zweck der Darstellung, in Wasser, Natriumcarbonatısw. geleitet:

Fig. 76.



$$+ \quad 2\,H^2SO^4 \quad = \quad SO^2 \quad + \quad CuSO^4 \quad + \quad 2\,H^2O$$

r Schwefelsäure Kupfersulfat Wasser.

Kohle und Schwefelsäure. In dem durch Fig. 76 illustrierten e erhitzt man grob gepulverte Holzkohle, welche mit konzentrierter lsäure zu einem dünnen Brei angerührt ist. Hierbei bildet sich neben igsäureanhydrid auch Kohlensäureanhydrid; letzteres beeinträchtigt weder die Darstellung von wässeriger schwefliger Säure, noch die von gsauren Salzen, da es in beiden Fällen von den betreffenden Flüssignicht absorbiert wird (Knezaurek):

$$+ \quad 2\,H^2SO^4 \quad = \quad 2\,SO^2 \quad + \quad CO^2 \quad + \quad 2\,H^2O$$

Schwefelsäure Kohlensäureanhydrid Wasser.

Schwefel und Schwefelsäure. 1 Tl. Schwefel wird mit 6 Tln. er Schwefelsäure in dem durch Fig. 76 illustrierten Apparate erhitzt. ıwefel schmilzt zunächst und wird allmählich von der Schwefelı Schwefligsäureanhydrid übergeführt (Dumas, Anthon):

$$S \quad + \quad 2\,H^2SO^4 \quad = \quad 3\,SO^2 \quad + \quad 2\,H^2O$$

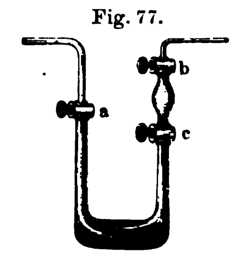
Schwefel Schwefelsäure Wasser.

ill man Schwefligsäureanhydrid im flüssigen Zustande darstellen, so ıan das nach der Methode 1 oder 3 bereitete Gas zunächst durch rierte Schwefelsäure, die man an Stelle des Wassers in die Waschgießt, und dann, nachdem es auf diese Weise getrocknet ist, in ein

mit gut schließenden Glashähnen versehenes U-förmiges Rohr (Fig. 77), welches in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt wird. Flüssiges Schwefligsäureanhydrid kommt in Stahlflaschen in den Handel.

Eigenschaften. Das Schwefligsäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches sich unter —10° oder durch einen Druck von 3 Atmosphären in eine farblose, bei — 8° (nach Gibbs bei — 10°) siedende und bei — 75° kristallinisch erstarrende Flüssigkeit verwandelt. Beim freiwilligen Verdunsten entzieht das flüssige Schwefligsäureanhydrid sich und seiner Umgebung viel Wärme; hierauf beruht die Benutzung desselben zur Erzeugung künstlicher Kälte. Das spezifische Gewicht des gasförmigen Schwefligsäureanhydrids ist 2,213 (Luft = 1) oder 31,8 (H = 1), das des flüssigen Schwefligsäureanhydrids nach Pierre bei — 20° 1,49 (Wasser = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,862 g. Von Wasser wird das Gas unter Entwickelung von Wärme leicht absorbiert zu einer stechend riechenden, stark sauer reagierenden Flüssigkeit (wässerigen schwefligen Säure). 1 Vol. Wasser nimmt bei 15° 43,5 Vol. Schwefligsäureanhydrid auf und liefert eine Lösung vom spezif. Gew. 1,046, entsprechend einem Gehalt von 9,54 Gew.-Proz. SO^2. 1 Vol. Alkohol löst bei 15° 115,8 Vol. Schwefligsäureanhydrid. Beim Erwärmen dieser Lösungen wird das Schwefligsäureanhydrid vollständig wieder ausgetrieben. Das Schwefligsäureanhydrid ist eine stark exothermische Verbindung (s. S. 61). Durch elektrische Funken, Erhitzen auf 1200°, sowie auch durch Einwirkung des Lichtes erleidet dasselbe eine Zersetzung in Schwefelsäureanhydrid und Schwefel:

Fig. 77.



$$3\,SO^2 = 2\,SO^3 + S.$$

Aus der bei 0° gesättigten wässerigen Lösung scheiden sich Kristalle von der Formel: $SO^2 + 7\,H^2O = H^2SO^3 + 6\,H^2O$ ab (Geuther), welche jedoch schon bei + 4° in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfallen. In wässeriger Lösung wird das Schwefligsäureanhydrid allmählich bei Luftzutritt in Schwefelsäure übergeführt [1]); schneller vollzieht sich die Umwandlung in Schwefelsäure auf Zusatz von Chlor, Brom, Jod, welche sich dabei in ihre Wasserstoffverbindungen verwandeln, ebenso auch durch oxydierende Agenzien, wie Chromsäure, Salpetersäure usw. Diese Neigung des Schwefligsäureanhydrids, durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Schwefelsäure überzugehen, macht dasselbe zu einem kräftigen Reduktionsmittel. Auf einen Reduktionsprozeß ist zum Teil auch das Bleichen von Farbstoffen durch Schwefligsäureanhydrid zurückzuführen; das Schwefligsäureanhydrid verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des Wassers, hierdurch wird Wasserstoff frei gemacht, welcher mit jenen Farbstoffen farblose, durch Auswaschen mit Wasser zu entfernende Verbindungen (Leukoverbindungen) eingeht:

$$SO^2 + 2\,H^2O = H^2SO^4 + 2\,H.$$

Werden diese farblosen Wasserstoffverbindungen durch Auswaschen nicht entfernt, so erscheint allmählich die Farbe wieder, indem der Sauerstoff der Luft dieselben unter Bildung von Wasser wieder oxydiert. In vielen Fällen beruht die durch Schwefligsäureanhydrid bewirkte Entfärbung auch nur auf der Bildung einer farblosen Verbindung des Farbstoffs mit schwefliger

[1]) Ein geringer Zusatz von Alkohol, Glycerin oder Zucker erhöht die Haltbarkeit der wässerigen schwefligen Säure. Letztere enthält die Ionen $H^{\cdot}[HSO^3]'$ und $H^{\cdot}H^{\cdot}[SO^3]''$, welche leicht unter Bildung von SO^2 und H^2O zerfallen.

Säure. Bringt man daher diese entfärbten Gegenstände (z. B. Rosen) in verdünnte Schwefelsäure, so wird jene Verbindung wieder zerlegt und der Farbstoff infolgedessen regeneriert. Einige gelbe und grüne Farbstoffe (z. B. Chlorophyll) werden durch schweflige Säure überhaupt nicht gebleicht, andere erleiden dadurch eine vollständige Zersetzung (z. B. der Farbstoff der roten Rüben).

Außer zum Bleichen findet das Schwefligsäureanhydrid auch als Antiseptikum Verwendung, da es Pilze und Fäulniskeime zerstört und infolgedessen die hierdurch bedingten Gärungs- und Fäulnisprozesse verhindert. Das Schwefligsäureanhydrid dient daher zum Schwefeln des Weines, zum Konservieren von Fleisch und ähnlichen, leicht zersetzbaren Substanzen, als Desinfektionsmittel usw.

Im Sonnenlicht verbindet sich das Schwefligsäureanhydrid mit Chlor zu Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, einer farblosen, bei 70 bis 71° C siedenden Flüssigkeit von 1,659 spezif. Gew. bei 20° C. Die gleiche Verbindung wird auch gebildet beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid und Chlor in Eisessig.

Das spezifische Gewicht der wässerigen schwefligen Säure beträgt bei 15° C nach Anthon:

Gehalt an SO^2 .	0,95	1,9	2,86	3,82	4,77	5,72	6,68	7,63	8,59	9,54
Spezif. Gew. . .	1,005	1,009	1,013	1,016	1,02	1,023	1,027	1,031	1,036	1,046.

Schweflige Säure, *Acidum sulfurosum*, H^2SO^3, ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in wässeriger Lösung in Gestalt eines Hydrats (s. oben) und in Salzen. Aus letzteren abgeschieden, zerfällt sie sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser. Sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet daher, je nachdem darin 1 oder 2 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt werden, saure und neutrale Salze:

H^2SO^3	$KHSO^3$	K^2SO^3
Schweflige Säure	Saures Kaliumsulfit	Neutrales Kaliumsulfit.

Die anorganischen, als Sulfite bezeichneten Salze der schwefligen Säure scheinen sich von einer Säure der Formel $\begin{matrix} HO \\ H \end{matrix}\!\!>S<\!\!\begin{matrix} O \\ \vdots \\ O \end{matrix}$ abzuleiten, wogegen die zusammengesetzten Äther der schwefligen Säure (s. II. organ. Teil) zum Teil als Abkömmlinge einer mit obiger Verbindung isomeren Säure der Formel $O{=}S<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ aufzufassen sind.

Die Sulfite werden gebildet beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem eine Base oder ein kohlensaures Salz gelöst oder suspendiert ist, oder durch Wechselzersetzung zwischen einem Alkalisulfit und einem Metallsalz. Die sauren Sulfite sind sämtlich in Wasser löslich, von den neutralen Sulfiten sind nur die der Alkalimetalle, und zwar mit alkalischer Reaktion in Wasser leicht löslich, wogegen die der übrigen Metalle sich nur schwer oder gar nicht darin lösen. Durch Kohlensäure und Borsäure werden die Sulfite nicht zersetzt; Phosphorsäure und andere Mineralsäuren zerlegen sie unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Beim Erhitzen an der Luft, sowie durch Einwirkung von oxydierenden Agenzien werden die Sulfite in Sulfate verwandelt. Bei Luftabschluß erhitzt, gehen die Sulfite in ein Gemisch von Sulfat und Sulfid über, z. B.:

$$4Na^2SO^3 = 3Na^2SO^4 + Na^2S.$$

Erkennung. Die schweflige Säure läßt sich leicht in ihren Lösungen und auch in ihren Salzen durch den stechenden Geruch ihres Anhydrids erkennen, welchen erstere an sich, letztere erst dann entwickeln, wenn sie

mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen werden. Bringt man in das sich entwickelnde Gas ein Papier, welches mit Stärkekleister getränkt ist, dem etwas Kaliumjodat: KJO^3, oder Jodsäure: HJO^3, zugefügt wurde, so wird dasselbe selbst bei Gegenwart von sehr geringen Mengen von Schwefligsäureanhydrid gebläut (Jodstärke):

$$2KJO^3 + 5SO^2 + 4H^2O = J^2 + 2KHSO^4 + 3H^2SO^4.$$

Durch einen Überschuß von Schwefligsäureanhydrid verschwindet die Blaufärbung wieder, indem das frei gemachte Jod, welches dieselbe bedingt, in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird:

$$SO^2 + 2J + 2H^2O = 2HJ + H^2SO^4.$$

Letztere Reaktion benutzt man auch, um den Gehalt einer Lösung an Schwefligsäureanhydrid maßanalytisch zu bestimmen; zu diesem Zwecke setzt man zu einer abgewogenen Menge derselben, welche jedoch zur Vermeidung sekundärer Reaktionen [1]) nur 0,04 Proz. SO^2 enthalten darf, zunächst etwas Stärkekleister und dann aus einer Gay-Lussacschen Bürette unter Umrühren so viel $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, bis eine bleibende Blaufärbung eintritt. Enthält die wässerige schweflige Säure mehr als 0,04 Proz. SO^2, so ist sie vor der Titration entsprechend mit luftfreiem (aufgekochtem und wieder erkaltetem) Wasser zu verdünnen oder zweckmäßiger die abgewogene oder abgemessene Menge schwefliger Säure zu $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung im Überschuß, die zuvor mit etwa 1 g Natriumbicarbonat versetzt ist, zuzufügen und nach $^1/_4$stündigem Stehen das ungebundene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurückzutitrieren (E. Rupp). Letzteres Verfahren kann auch bei der Analyse der Sulfite zur Anwendung kommen. Aus der Menge der verbrauchten Jodlösung läßt sich dann unter Zugrundelegung obiger Gleichung der Gehalt an SO^2 berechnen.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Dörrobst, Konserven usw., welche dieselbe größtenteils in organischer Bindung enthalten, übergieße man 50 g des fein gewiegten Untersuchungsobjektes in einem 500 ccm-Kolben mit 400 ccm ausgekochten und wieder erkalteten Wassers, schüttele das Gemisch eine halbe Stunde lang, fülle es mit Wasser zur Marke auf und filtriere (F.). Zur Ermittelung der Gesamt-schwefligen Säure versetze man 100 ccm dieses Filtrats (= 10 g Untersuchungsmaterial) mit 50 ccm Normal-Kalilauge, lasse eine Viertelstunde stehen, füge dann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zu und titriere hierauf nach Zusatz von etwas Stärkelösung ziemlich rasch mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung, bis nach vier- bis fünfmaligem Umschwenken die Blaufärbung noch kurze Zeit bestehen bleibt. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung = 0,000 32 g SO^2. Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure füge man zu 100 ccm obigen Filtrats (F.) 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und titriere mit $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung, wie oben angegeben (Grünhut). Auch bei diesen Bestimmungen ist die Titration der schwefligen Säure glatter nach dem Verfahren von E. Rupp (s. oben) ausführbar. In Preußen und im Königreich Sachsen werden bedingterweise 0,125 g Gesamt-schweflige Säure in 100 g Dörrobst gestattet, während sonst im Deutschen Reiche ein Gehalt daran verboten ist.

Da Schwefligsäureanhydrid durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, so läßt es sich auch durch die Bildung letzterer Verbindung erkennen:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

Zur Ausführung dieser Reaktion bringt man etwas von der zu prüfenden Substanz in ein Reagenzglas, in welchem durch schwefelfreies Zink und

[1]) $4HJ + SO^2 = 4J + 2H^2O + S$.

verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, und weist alsdann das gebildete Schwefelwasserstoffgas durch ein mit verdünntem Bleiessig getränktes Papier nach, welches man über das betreffende, lose mit Watte verschlossene Reagenzglas hält (Schwärzung durch gebildetes Schwefelblei).

Um schweflige Säure gewichtsanalytisch zu bestimmen, führt man dieselbe durch Chlorwasser in Schwefelsäure über und bringt diese dann in Gestalt von Baryumsulfat (s. Schwefelsäurebestimmung, S. 161) zur Wägung.

Pyroschweflige Säure: $H^2S^2O^5$ oder $O{<}^{SO.OH}_{SO.OH}$, ist nur in ihren Salzen bekannt. Das schwer lösliche Kaliumsalz entsteht durch Einleiten von SO^2 in heiße Kaliumcarbonatlösung (Muspratt).

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd: SO^3.

Molekulargewicht: 80 *(79,47 H = 1; 80,05 O = 1).*

(In 100 Tln., S: 40,02, O: 59,98.)

Bildung und Darstellung. Diese Verbindung entsteht durch direkte Vereinigung von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, wenn beide Gase über erhitzten Platinschwamm geleitet werden (technisches Verfahren von Cl. Winkler, vgl. Pyroschwefelsäure).

Im kleinen läßt sich das Schwefelsäureanhydrid leicht darstellen durch gelindes Erhitzen von rauchender Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$) und Auffangen der Dämpfe in einer durch Eis gut gekühlten, trockenen Vorlage [Basilius Valentinus; Bernhardt (1755)]. Schwefelsäureanhydrid wird auch erhalten durch Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze, wie z. B. von Ferrosulfat, Antimonsulfat, saurem Kaliumsulfat usw., sowie endlich durch Destillation von konzentrierter Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid (Barresvil, Evans):

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Phosphorsäureanhydrid}}{P^2O^5} = SO^3 + \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{2\,HPO^3}$$

Eigenschaften. Das Schwefelsäureanhydrid bildet lange, durchsichtige Prismen, welche bei + 17,7° (Knietsch) schmelzen und bei + 46° sieden. Spezif. Gew. bei 11°: 1,944 (Schenck). Bei der Aufbewahrung verwandelt sich dasselbe, namentlich bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, in eine polymere Modifikation: $(SO^3)^2$, welche lange, seidenglänzende Nadeln bildet, die nicht schmelzen, sondern sich beim Erhitzen direkt in Dampf der ersteren Modifikation zurückverwandeln.

Das Schwefelsäureanhydrid zieht mit großer Begierde Wasser an und verbindet sich damit zu Schwefelsäure: H^2SO^4. Diese Vereinigung vollzieht sich unter Zischen und starker Wärmeentwickelung, wenn man das Anhydrid in Wasser einträgt. An der Luft stößt es dicke weiße Nebel aus. In vollkommen trockenem Zustande rötet das Anhydrid blaues Lackmuspapier nicht. Als Dampf durch glühende Röhren geleitet, zerfällt dasselbe, obschon es eine exotherme Verbindung ist, in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Mit trockenem Chlorwasserstoff verbindet sich das Schwefelsäureanhydrid zu Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin: SO^3HCl, einer farblosen, bei 158° C siedenden Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,776 bei 18° C. Die gleiche Verbindung resultiert bei der Destillation von 3 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid. Brom- und Jodwasserstoff liefern mit SO^3 keine der Chlorsulfonsäure entsprechenden Verbindungen. Schwefel wird von dem Schwefelsäureanhydrid, je nach den Mengenverhältnissen, mit blauer, grüner oder brauner Farbe gelöst.

Schwefelsäure: H^2SO^4 oder $\overset{O}{\underset{O}{|}}>S<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$.

Acidum sulfuricum, Schwefelsäurehydrat, Schwefelsäuremonohydrat.

Molekulargewicht: 98 (*97,35 H = 1; 98,06 O = 1*).

(In 100 Tln. **H**: 2,05, **S**: 32,68, **O**: 65,27) oder (SO^3: 81,63, H^2O: 18,37.)

Geschichtliches. Schon der im 8. Jahrhundert lebende Alchimist Geber scheint Schwefelsäure in unreinem Zustande dargestellt zu haben; die erstere genauere Beschreibung ihrer Darstellung datiert jedoch erst aus dem 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus, welcher dieselbe aus Eisenvitriol bereitete. Das jetzt gebräuchliche Verfahren der Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel soll von Cornelius Drebbel gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts in England angewendet worden sein. Die Einführung der Bleikammern: 1746, ist das Verdienst von Roebuck und Garbett in Birmingham. Die richtige Zusammensetzung der Schwefelsäure ermittelte Lavoisier im Jahre 1777.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Schwefelsäure in Gewässern, welche in der Nähe von Vulkanen entspringen, da das von dem Wasser gelöste Schwefligsäureanhydrid durch den Sauerstoff der Luft allmählich zu Schwefelsäure oxydiert wird. So enthält nach Boussingault z. B. der in den Anden entspringende Rio vinagre $^1/_{10}$ Proz., eine Quelle am Paramo de Ruiz in Neu-Granada sogar nach Lewy 0,5 Proz. freier Schwefelsäure. Auch mehrere Quellen Siebenbürgens enthalten freie Schwefelsäure. Der Rio vinagre führt jährlich etwa 17 Millionen Kilogramm Schwefelsäure weg. Ein höchst merkwürdiges weiteres Vorkommen von freier Schwefelsäure (2 bis 4 Proz.) ist das in dem Drüsensaft einer sizilianischen Schnecke, *Doleum galea* (Boedeker, Troschel, Maly). Gebunden findet sich Schwefelsäure in den natürlichen Sulfaten, z. B. im Gips: $CaSO^4 + 2H^2O$, Anhydrit: $CaSO^4$, Schwerspat: $BaSO^4$, Coelestin: $SrSO^4$, Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, usw.

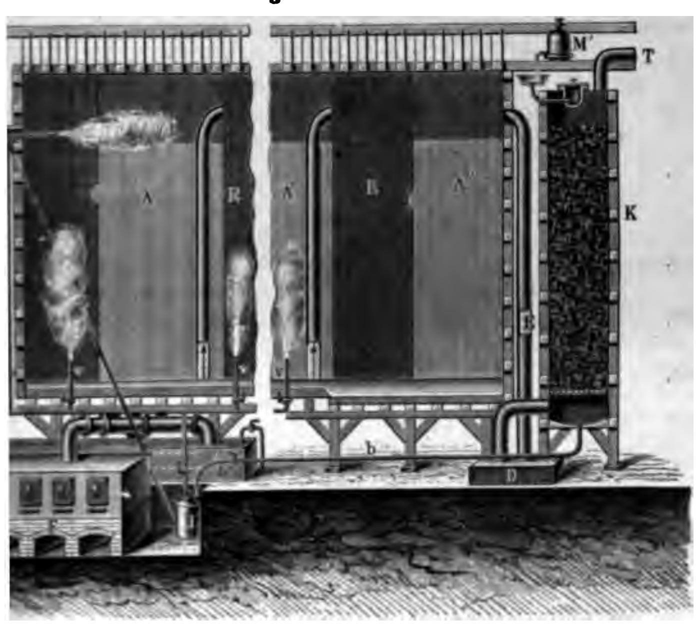
Bildung. Schwefelsäure wird gebildet beim Lösen von Schwefelsäureanhydrid in Wasser, beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200° C, sowie bei der Einwirkung oxydierender Agenzien auf Schwefel, Schwefelmetalle und schweflige Säure.

Darstellung. Die Darstellung dieser wichtigsten aller Säuren geschieht nur fabrikmäßig, und zwar bildet dieselbe einen der Hauptfabrikationszweige der chemischen Industrie. Die Darstellung der Schwefelsäure basiert auf der Oxydation des Schwefligsäureanhydrids, welche sich mit Leichtigkeit vollzieht, wenn dasselbe mit Wasser, Luft und Salpetersäure zusammengebracht wird. Letztere wird hierbei allmählich zu Stickoxyd: NO, reduziert, welches alsdann durch atmosphärischen Sauerstoff wieder in höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs zurückverwandelt wird, die hierauf ihrerseits unter Rückbildung von Stickoxyd von neuem oxydierend wirken.

Das zur Schwefelsäurefabrikation erforderliche Schwefligsäureanhydrid wird entweder durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies oder anderen Schwefelmetallen erzeugt; dasselbe wird alsdann, gemischt mit atmosphärischer Luft, in die sogenannten Bleikammern —

:kige, aus Bleiplatten zusammengefügte und von einem hölzernen ;ebene Kammern — geleitet. Solcher Kammern sind gewöhnlich ıden, von denen die mittlere meist dem Rauminhalt nach die Der nötige Wasserdampf (r, Fig. 78) wird unter einem Druck ; Atm. direkt aus einem Dampfkessel in die Kammern geleitet. rsäure wird entweder als solche in die erste Kammer gebracht, dieselbe in einem dünnen Strahl aus Reservoiren, welche außerben stehen, auf Terrassen von Steingut, die sich innerhalb der mer befinden, fließen läßt, oder indem man gußeiserne Kästen en mit einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure dieselben durch die Hitze des Schwefel- oder Kiesofens, über gestellt sind, erwärmt, und die sich entwickelnden salpetersäure-


Fig. 78.



ımpfe in die erste Kammer einleitet. Zwischen dem Kies- oder 'elofen und der ersten Kammer (Fig. 78), und ebenso hinter der ımer befindet sich je ein aus Bleiplatten zusammengefügter, innen Mantel aus feuerfesten Backsteinen ausgekleideter, 10 bis 15 m ı, von denen der eine mit feuerfestem Material (der Glover- ır andere (der Gay-Lussacsche Turm) mit Koksstücken oder ıcken gefüllt ist. Der hinter der letzten Bleikammer befindliche ay-Lussacscher Turm), in welchem aus einem darüber befindrvoir *M'* konzentrierte Schwefelsäure langsam niederfließt, hat die aus der letzten Kammer austretenden, unverbrauchten niederen rbindungen des Stickstoffs — nitrosen Gase —, die sich in der den Schwefelsäure auflösen, zu sammeln. Die aus dem Gay-ɜn Turm abfließende, mit nitrosen Gasen gesättigte Schwefelsäure Luftdruck auf den zwischen dem Kies- oder Schwefelofen *F* ten Bleikammer befindlichen Turm *C* (Glover-Turm) gepumpt,

um hier im Verein mit verdünnter Schwefelsäure — Kammersäure —, welche in einem darüber befindlichen Reservoir *M* enthalten ist, langsam niederzufließen. In den unteren Teil dieses Turmes wird direkt das aus den Kies- oder Schwefelöfen kommende, mit Luft gemengte, heiße Schwefligsäureanhydrid eingeleitet; auf diese Weise wird die niederfließende Schwefelsäure durch das sie durchströmende heiße Schwefligsäureanhydrid einesteils vollständig von Salpetersäure und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs befreit — denitriert —, anderenteils wird sie auch durch die hohe Temperatur der eintretenden Gase konzentriert. Aus dem Glover-Turm gelangt dann das auf ungefähr 70° abgekühlte Schwefligsäureanhydrid in die erste Bleikammer, um hier weiter durch die vorhandene Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert zu werden.

Der Prozeß, welcher sich innerhalb der Bleikammern vollzieht, ist noch nicht in seinen einzelnen Reaktionen mit Sicherheit klargelegt, jedoch dürfte derselbe im wesentlichen durch folgende Gleichungen zu illustrieren sein:

1. $SO^2 + 2HNO^3 = H^2SO^4 + 2NO^2$
   Salpetersäure; Untersalpetersäure

2. $3NO^2 + H^2O = 2HNO^3 + NO$
   Untersalpetersäure; Wasser; Salpetersäure; Stickoxyd

3. $NO + O = NO^2$
   Stickoxyd; Sauerstoff; Untersalpetersäure

---

2. $4NO^2 + H^2O = N^2O^3 + 2HNO^3$
   Untersalpeters.; Wasser; Salpetrigsäureanh.; Salpetersäure

3. $N^2O^3 + SO^2 + H^2O = H^2SO^4 + 2NO$
   Salpetrigsäureanh.; Wasser; Stickoxyd

4. $2NO + O = N^2O^3$
   Stickoxyd; Sauerstoff; Salpetrigsäureanhydr.

---

4. $N^2O^3 + 2SO^2 + O^2 + H^2O = 2SO^2\begin{cases}OH\\NO^2\end{cases}$
   Salpetrigsäureanhydr.; Sauerstoff; Wasser; Nitrosulfonsäure

5. $2SO^2\begin{cases}OH\\NO^2\end{cases} + H^2O = 2H^2SO^4 + N^2O^3$
   Nitrosulfonsäure; Wasser; Salpetrigsäureanhydr.

Nach vorstehenden, von Peligot, Weber und Lunge aufgestellten Gleichungen müßte eine kleine Menge Salpetersäure eine unbeschränkte Menge von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandeln. In der Praxis ist dies jedoch nicht der Fall, da Verluste an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, trotz der Anwendung des Gay-Lussacschen und des Glover-Turms, zum Teil durch Bildung von Stickoxydul: N^2O, und Ammoniak: NH^3, nicht zu vermeiden sind.

Nach F. Raschig wird bei dem Bleikammerprozeß Nitrosulfosäure: $HO—SO^2—NO$, gebildet, welche durch salpetrige Säure in Schwefelsäure und Stickoxyd verwandelt wird.

Fehlt es bei der Fabrikation der Schwefelsäure an Wasser, so bilden sich farblose, bei 73° C schmelzende Kristalle von Nitrosulfonsäure, die sogenannten Bleikammerkristalle: $HNSO^5 = SO^2\begin{cases}OH\\NO^2\end{cases}$, welche durch Wasser in Salpetrigsäureanhydrid und Schwefelsäure zerlegt werden (siehe oben).

Die stärkste Schwefelsäure, welche sich in den Bleikammern darstellen läßt, die sogenannte Kammersäure, enthält 60 bis 64 Proz. H^2SO^4. Die weitere Konzentration derselben geschieht zunächst in Bleipfannen, bis die Säure 75 bis 77 Proz. H^2SO^4 enthält, und schließlich in Platingefäßen, welche die Gestalt einer mit breitem, flachem oder gewelltem Boden versehenen Destillierblase besitzen.

Die Größe, Form und Detaileinrichtung dieser, im Inneren häufig vergoldeten Platin-Destillierapparate ist eine verschiedene. Die mit der in den Bleipfannen konzentrierten Schwefelsäure (wobei noch keine Verflüchtigung derselben stattfindet) beschickten Destillierblasen werden auf freiem Feuer erhitzt und die hierbei überdestillierende verdünnte Schwefelsäure durch Einleiten in eine durch Wasser gekühlte bleierne Kühlschlange verdichtet. Diese „Destillatsäure" wird zum Füllen der Blei-Akkumulatoren verwendet oder in den Kammerbetrieb zurückgebracht. In dem Maße, wie diese verdünnte Säure abdestilliert, wird Schwefelsäure aus den Bleipfannen zufließen gelassen. Die Konzentration, welche allmählich die in dem Platinapparat verbleibende Schwefelsäure erlangt, läßt sich nach der Menge und dem spezifischen Gewicht der abdestillierenden verdünnten Säure beurteilen. Zeigt letztere ein spezif. Gew. von 1,30 bis 1,32, so wird der Zufluß der Schwefelsäure aus den Bleipfannen unterbrochen, die auf 93 bis 94 Proz. H^2SO^4 konzentrierte Säure mittels eines Platinhebers, der in einen aus Platin gefertigten Kühler mündet, bis auf einen kleinen Rest in Steinguttöpfe abgezogen und die Destillierblase hierauf sofort von neuem mit heißer Pfannensäure beschickt. Nach dem Abkühlen wird die Säure schließlich in Glasballons gefüllt.

An Stelle der Platinapparate verwendet man in England auch zur weiteren Konzentration der Schwefelsäure dünne, möglichst gleichmäßige Glasretorten, welche in größerer Anzahl in Sandbädern erhitzt werden. Auch bei letzterer Destillation geht anfänglich verdünnte Schwefelsäure über, welche durch Allongen in Ballons geleitet und dort verdichtet wird. Hat die Schwefelsäure dann in der Retorte eine Konzentration von etwa 93 Proz. erreicht, so wird sie mit Hilfe eines Blei- oder Platinhebers in bleierne Kühltöpfe abgezogen, aus denen sie nach dem Erkalten in Ballons gefüllt wird. Die Retorten werden hierauf sogleich wieder mit heißer Kammersäure beschickt und diese von neuem in derselben Weise konzentriert. Nach dem Verfahren von Hartmann und Benker erfolgt die Konzentration der Schwefelsäure in kaskadenartig angeordneten Porzellanschalen, die in Chamotteschüsseln eingebettet sind. Die entweichenden Schwefelsäuredämpfe werden in einen aus Volvic-Lava hergestellten Kanal, welcher denselben dauernd widersteht, geleitet.

Behufs Darstellung von arsenfreier Schwefelsäure ist es erforderlich, das zum technischen Betrieb verwendete Schwefligsäureanhydrid aus arsenfreiem Schwefel oder aus arsenfreiem Schwefelkies zu erzeugen, oder eventuell die arsenhaltige Kammersäure in geeigneter Weise von Arsen zu befreien. Zu letzterem Zwecke behandelt man die durch Herabfließen aus engen Öffnungen in Bleitürmen fein verteilte Kammersäure mit Schwefelwasserstoff und entfernt das gebildete Schwefelarsen durch Filtration durch Sandfilter, oder man fügt der auf 70 bis 80° C erwärmten Kammersäure eine dem Arsengehalt entsprechende Menge von Natriumthiosulfatlösung zu:

$$As^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 = As^2S^3 + 3\,Na^2SO^4.$$

Eine Reinigung und gleichzeitige Konzentration der Schwefelsäure kann auch dadurch erzielt werden, daß man aus der in den Bleipfannen konzen-

trierten Säure durch Abkühlen Schwefelsäuremonohydrat: $H^2SO^4 + H^2O$, auskristallisieren läßt.

Über das **Kontaktverfahren** der Schwefelsäuregewinnung s. rauchende Schwefelsäure.

Der Theorie nach sollten 100 Tle. Schwefel 306,2 Tle. reine Schwefelsäure liefern, in praxi werden 295 bis 300 Tle. erzielt. Nach **Witt** betrug 1900 die Schwefelsäureproduktion in Deutschland 850000 Tonnen (à 1000 kg).

Eigenschaften. Reine Schwefelsäure: H^2SO^4, läßt sich weder durch Eindampfen, noch durch fortgesetztes Destillieren der wasserhaltigen darstellen. Die auf diese Weise möglichst konzentrierte Säure, welche bei 15° C ein spezif. Gew. von 1,842 besitzt, enthält immer noch 1,5 Proz. Wasser ($H^2SO^4 + {}^1/_{12}\,H^2O$). Kühlt man diese Säure jedoch unter 0° ab, so scheiden sich allmählich farblose, prismatische Kristalle der reinen Verbindung: H^2SO^4, aus, welche bei + 10,5° schmelzen und bei 15° C ein spezif. Gew. von 1,8384 (Wasser von + 4° = 1) besitzen. Die einmal geschmolzene Säure bleibt gewöhnlich beim Erkalten, selbst auch bei niedrigerer Temperatur als 0°, flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet dieselbe ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, nicht rauchendes Liquidum. Beim Erwärmen fängt die reine Schwefelsäure bei 30 bis 40° infolge Abgabe von Schwefelsäureanhydrid an zu rauchen, steigert man die Temperatur, so nimmt die Zerlegung in Schwefelsäureanhydrid und Wasser zu, bis ungefähr 3 Proz. Anhydrid abgegeben sind, und dann bei 338° eine Säure, welche wieder 1,5 Proz. Wasser enthält, ohne weitere Zersetzung destilliert. Das spezifische Gewicht letzterer Säure beträgt infolge der durch die Wasseraufnahme verursachten Kontraktion 1,842 bei 15° C. Über 400° C erhitzt, spaltet sich die Schwefelsäure in Schwefelsäureanhydrid: SO^3, und in Wasser; bei Rotglut zerfällt sie in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

$$H^2SO^4 = SO^2 + H^2O + O.$$

Die konzentrierte Schwefelsäure zieht mit großer Begierde Wasser an und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen oder festen Stoffen, sowie auch zum Konzentrieren von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur benutzt, indem man dieselben zu diesem Zwecke in geschlossenen Räumen (Exsikkatoren) längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt. Auf die meisten organischen Stoffe wirkt sie zerstörend ein, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht und so aus einzelnen, wie Zucker, Holz usw., Kohle abscheidet, sie verkohlt. Bei dem Vermischen der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser macht sich eine bedeutende Erwärmung und Verringerung des Volums (Kontraktion) bemerkbar, deren Maximum dem Hydrat: $H^2SO^4 + 2H^2O$, dem sogenannten **Schwefelsäuretrihydrat** oder der **Hexahydroxylschwefelsäure**: $S(OH)^6$, einer Flüssigkeit, die erst bei — 70° C erstarrt, entspricht. Dieser heftigen Erwärmung wegen ist die konzentrierte Schwefelsäure bei der Verdünnung mit Wasser stets in einem dünnen Strahle unter Umrühren in das Wasser zu gießen. **Nie verfahre man umgekehrt und gieße das Wasser in die Schwefelsäure!**

Die Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure (s. S. 113), welche ebenso wie die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen liefert:

H^2SO^4	$NaHSO^4$	Na^2SO^4
Schwefelsäure	Saures Natriumsulfat	Neutrales Natriumsulfat.

Die Salze der Schwefelsäure werden Sulfate genannt.

Die meisten Metalle werden durch die Schwefelsäure gelöst und hierdurch in schwefelsaure Salze übergeführt, und zwar geschieht dies bei Anwendung von kalter, verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff, z. B.:

$$Zn + H^2SO^4 = 2H + ZnSO^4,$$

bei Anwendung von heißer, konzentrierter Säure aber unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid: SO^2, z. B.:

$$Cu + 2H^2SO^4 \doteq SO^2 + 2H^2O + CuSO^4.$$

Auch die Salze der meisten anderen Säuren werden durch Schwefelsäure zerlegt, indem die betreffende Säure abgespalten und schwefelsaures Salz gebildet wird, z. B.:

$$NaCl + H^2SO^4 = NaHSO^4 + HCl.$$

Die Sulfate werden gebildet durch Neutralisation von Schwefelsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Metalle und die Mehrzahl der Salze derselben (vgl. oben), durch Oxydation der Schwefelmetalle usw. Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich; schwer löslich sind die des Calciums und Silbers, unlöslich oder fast unlöslich die des Baryums, Strontiums und Bleies. Die sauren Sulfate, von denen nur die der Alkalimetalle in Betracht kommen, gehen beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von Schwefelsäure, in neutrale Sulfate über. Im allgemeinen sind die Sulfate in der Hitze sehr beständig; die Sulfate der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und des Bleies werden selbst bei Glühhitze nicht verändert, die der übrigen Metalle zerfallen jedoch hierbei in Schwefligsäure-, Schwefelsäureanhydrid und Metalloxyd, oder Metall und Sauerstoff. Beim Glühen im Wasserstoffstrome oder mit Kohle gehen die meisten Sulfate in Sulfide über; nur wenige werden zu Metallen reduziert.

Erkennung. Die konzentrierte Schwefelsäure ist leicht zu erkennen an ihrem hohen spezifischen Gewicht, an der starken Erwärmung, welche man beim Vermischen mit Wasser beobachtet, an der Schwärzung von Zucker, Holz usw., sowie an der Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid bei dem Erhitzen mit etwas Kupfer. Um freie, verdünnte Schwefelsäure nachzuweisen, verdampft man die zu prüfende Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen unter Zusatz von einem Körnchen Zucker. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so tritt eine Schwärzung des Rückstandes ein. Im freien und im gebundenen Zustande kennzeichnet sich ferner die Schwefelsäure durch die Fällung der Baryumsalze in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung; es wird hierdurch ein weißer, spezifisch schwerer, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat: $BaSO^4$, erzeugt, z. B.:

$$Na^2SO^4 + BaCl^2 = 2NaCl + BaSO^4.$$

Schwefelsaure Salze, welche in Wasser und in Säuren unlöslich sind, werden zum Nachweise der Schwefelsäure durch wiederholtes Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat, oder besser und vollständiger durch Schmelzen mit der dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in kohlensaure Salze und schwefelsaures Natrium verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene alkalische Lösung, im letzteren Falle die mit heißem Wasser aufgeweichte Schmelze, wird filtriert, der Rückstand genügend ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und dieses alsdann mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure gelangt ebenfalls in Gestalt von Baryumsulfat zur Ausführung (s. S. 161); zu diesem Zwecke fällt man stark verdünnte salzsaure Lösungen der Schwefelsäure oder des zu untersuchenden, Schwefelsäure enthaltenden Salzes heiß mit Chlorbaryum, salpetersaure Lösungen dagegen mit Baryumnitrat. Im letzteren Falle ist das geglühte Baryumsulfat von mitgefälltem Baryumnitrat, welches selbst durch anhaltendes Auswaschen mit heißem Wasser nicht vollständig entfernt werden kann, durch Ausziehen mit Salzsäure enthaltendem Wasser und nochmaliges Auswaschen zu befreien.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure läßt sich leicht durch Titration mit Normal-Kalilauge oder mit titriertem Barytwasser bewirken. Zu diesem Zwecke wägt man sich von der zu prüfenden Säure, je nach deren Konzentration, 0,5 bis 2 g genau in einem verschließbaren Wägegläschen ab, verdünnt sie mit Wasser, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung zu und läßt dann so viel Normal-Kalilauge oder titriertes Barytwasser zufließen, bis die Färbung der Mischung eben in Rosa übergeht. 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,0561 g KOH entspricht 0,049 g H^2SO^4 und 171,4 Tle. $Ba(OH)^2$ entsprechen 98 Tln. H^2SO^4.

Zur Gehaltsbestimmung von verdünnter Schwefelsäure kann man auch 5 ccm abmessen, letztere nach dem spezifischen Gewicht in Gramme umrechnen (z. B. sind 5 ccm einer Säure vom spezif. Gew. 1,112 = 5,56 g), dieselben in einen 100 ccm-Kolben eintragen, sie mit Wasser zu 100 ccm verdünnen und hiervon 10 oder 20 ccm zur Titration verwenden.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in den Sulfaten fehlen vorläufig Methoden von genügender Einfachheit.

Je nach der Reinheit und der Konzentration der Schwefelsäure unterscheidet man im Handel rohe, reine und rauchende Säure.

I. Rohe Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum crudum s. anglicum.*

Die rohe, nach vorstehenden Angaben fabrikmäßig dargestellte Schwefelsäure führt gewöhnlich den Namen englische Schwefelsäure, weil sie zuerst in England gewonnen und von dort aus nach dem Kontinent gebracht wurde. Dieselbe ist eine klare, farblose, bisweilen infolge hineingefallener organischer Substanzen schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,830 bis 1,833, entsprechend einem Gehalt von 91,8 bis 93,1 Proz. H^2SO^4. Auf 0° abgekühlt, scheidet sie, namentlich wenn sie zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt wird, große, farblose, bei 8,5° C schmelzende, prismatische Kristalle des Schwefelsäuredihydrats: $H^2SO^4 + H^2O$, oder der Tetrahydroxylschwefelsäure: $SO(OH)^4$, ab.

Die englische Schwefelsäure enthält infolge ihrer fabrikmäßigen Darstellung mannigfache Verunreinigungen; so z. B. stets Bleisulfat, welches bei der Verdünnung mit Wasser sich allmählich als ein weißer Niederschlag abscheidet, ferner kleine Mengen von Eisen, von schwefliger Säure, arseniger Säure, Arsensäure, seleniger Säure und bisweilen auch von Salpetersäure und Oxyden des Stickstoffs.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der rohen Schwefelsäure ergibt sich zunächst durch die Farbe, durch das richtige spezifische Gewicht und die möglichst vollständige Flüchtigkeit; wenigstens dürfen einige Tropfen nach dem Verdunsten auf einem blanken Platinblech nur einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterlassen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf den Nachweis des Arsens, der selenigen Säure, der Salpetersäure und der Oxyde des Stickstoffs, welche die Anwendung der rohen Säure bisweilen beeinträchtigen.

Arsen. a) (Nach Bettendorf.) Die zu prüfende Schwefelsäure wird in einem Reagenzglase mit einem gleichen Volum Wasser gemischt, hierauf diese erkaltete Mischung in die dreifache Menge einer kalt gesättigten Auflösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure — Bettendorfsches Reagens — (s. dort) gegossen, und das Ganze eine Stunde lang **kalt** stehen gelassen. Es darf keine Bräunung oder Abscheidung brauner Flocken von Arsen erfolgen. Die Reaktion tritt namentlich dann deutlich hervor, wenn man durch die Flüssigkeitsschicht hindurch gegen einen weißen Untergrund sieht und damit die Färbung eines zuvor mit einem Drittel Wasser verdünnten gleichen Volums Zinnchlorürlösung, die sich in einem gleich weiten Reagenzglase befindet, vergleicht. (Diese Arsenausscheidung ist nicht zu verwechseln mit einer Abscheidung roten Selens!)

$$As^2O^3 + 3\,SnCl^2 + 6\,HCl = 3\,H^2O + 2\,As + 3\,SnCl^4$$

Arsenigsäureanh. Zinnchlorür Arsen Zinnchlorid.

b) (Bei Anwesenheit von seleniger Säure.) Die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure (5 bis 10 g) gebe, nachdem das abgeschiedene Bleisulfat abfiltriert, die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden ist, selbst nach längerem Stehen bzw. dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch gelindes Erwärmen, keine gelbe Trübung oder gelbe Fällung von Schwefelarsen. Der hierdurch entstehende Niederschlag, welcher auch durch etwas Schwefelblei braun gefärbt sein kann, ist dadurch als schwefelarsenhaltig zu charakterisieren, daß man ihn nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Ammoniak- oder Ammoniumcarbonatlösung digeriert und das Filtrat mit Salzsäure sauer macht, wodurch das etwa gelöste Schwefelarsen wieder in gelben Flocken abgeschieden wird (s. S. 193).

Selenige Säure: H^2SeO^3. Die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure gebe a) bei dem Vermischen mit dem halben Volum wässeriger schwefliger Säure nach 24 stündigem Stehen in der Kälte oder nach gelinder Erwärmung keine Rotfärbung von ausgeschiedenem Selen:

$$H^2SeO^3 + 2\,SO^2 + H^2O = 2\,H^2SO^4 + Se;$$

b) ebensowenig trete eine Rotfärbung nach dem Versetzen mit etwas Zinnchlorürlösung und darauffolgendem gelinden Erwärmen der Mischung ein:

$$H^2SeO^3 + 2\,SnCl^2 + 4\,HCl = Se + 2\,SnCl^4 + 3\,H^2O.$$

Salpetersäure und Oxyde des Stickstoffs. Die zu prüfende Schwefelsäure (etwa 2 ccm) werde mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung derartig übergossen, daß keine Mischung, sondern nur eine Schich-

tung der beiden Flüssigkeiten bewirkt wird. Es darf sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, selbst nach längerer Zeit, keine braune Zone — Verbindung von Stickoxyd mit Eisenvitriol (s. dort) — bemerkbar machen. Schwefelsäure, welche etwas Selenige Säure enthält, liefert bisweilen zwar eine ähnliche, jedoch mehr rot gefärbte Zone von ausgeschiedenem Selen, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, als ein rotes Pulver absetzt. War die Reaktion dagegen nur durch Salpetersäure veranlaßt, so entsteht kein Niederschlag.

Bei Gegenwart von Selen kann die Prüfung auf Salpetersäure usw. auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 2 ccm Wasser mit 1 ccm Brucinlösung (s. S. 146) mischt und diese Mischung mit etwa dem gleichen Volum der zu prüfenden Schwefelsäure unterschichtet (durch Eingießen längs der Wandung des Reagenzglases). Es trete keine rote Zone auf.

Anwendung. Die rohe Schwefelsäure findet in Künsten und Gewerben sowohl, als auch im Laboratorium eine überaus ausgedehnte Anwendung. Die bei weitem größten Mengen dienen zur Darstellung von Natriumsulfat (s. Sodafabrikation), zum Aufschließen der Phosphorite und anderen calciumphosphathaltigen Materialien, zur Gewinnung von Salpetersäure, zur Reinigung von Mineralölen, Petroleum, Erdwachs usw.

II. Reine Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum purum s. rectificatum.*

Auch die als rektifizierte Schwefelsäure im Handel befindliche Säure pflegt nicht im pharmazeutischen Laboratorium, sondern nur in chemischen Fabriken, und zwar durch Destillation der rohen, arsenfreien Säure bereitet zu werden. Letztere Operation wird gewöhnlich in Retorten von möglichst dünnem und gleichmäßigem Glase, welche direkt mit einer Vorlage versehen sind, ausgeführt, obschon zu diesem Zweck auch gußeiserne Retorten dienen könnten.

Bei dieser Destillation tritt häufig ein heftiges, stoßweises Kochen ein, indem sich bei einer gewissen Konzentration Bleisulfat, welches die rohe Säure stets gelöst enthält, auf dem Boden der Retorte absetzt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man weniger den Boden der Retorte, unter welchen man deshalb eine mehrere Centimeter dicke Sand- oder Aschenschicht bringt, als die nur von einer sehr dünnen Sandschicht umgebenen Seitenwände derselben. Nachdem etwa $^1/_{10}$ überdestilliert ist, wird die Vorlage durch eine andere, vollkommen trockene, zuvor etwas erwärmte ersetzt und alsdann die Destillation so lange fortgesetzt, bis ungefähr noch $^1/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte vorhanden ist.

Eigenschaften. Die reine rektifizierte Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose, ölige Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,840 bis 1,842 bei 15° C, entsprechend 98,5 Proz. H^2SO^4. Sie besitzt somit die höchste Konzentration, welche sich durch Destillation von Schwefelsäure erzielen läßt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der reinen Schwefelsäure ergibt sich zunächst durch das richtige spezifische Gewicht (die *Pharmac. germ. Ed. IV* läßt eine Säure von 1,836 bis 1,840 spezif. Gew. anwenden), die vollkommene Flüchtigkeit und die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, selbst

beim Erwärmen im Wasserbade. Die Anwesenheit von schwefliger Säure würde sich hierbei sowohl durch den Geruch, als auch durch die Blaufärbung eines darüber gehaltenen, mit jodsäurehaltigem Stärkekleister bestrichenen Papiers anzeigen (s. S. 206).

Blei. Die mit dem fünffachen Volum Alkohol gemischte Säure zeige weder sofort, noch nach längerem Stehen eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Bleisulfat.

Metalle. Sättigt man die mit der 10fachen Menge Wasser verdünnte und mit Ammoniak annähernd neutralisierte Säure mit Schwefelwasserstoff, so darf selbst auch nach längerem Stehen sich keine farbige Trübung oder Fällung bemerkbar machen. Auch nach dem Übersättigen mit Ammoniak werde die verdünnte Säure durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Salpetersäure. Bei der Überschichtung der Schwefelsäure (etwa 2 ccm) mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung zeige sich, selbst auch bei längerem Stehen, keine braune Zone. Über die Prüfung auf Selenige Säure, sowie über den weiteren Nachweis der Salpetersäure s. S. 215 und 216, und auch Salpetersäure selbst.

Salzsäure. Die mit dem 20fachen Volum Wasser verdünnte Säure werde durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht getrübt.

Schweflige Säure und Oxyde des Stickstoffs. Die Säure, in das vier- bis fünffache Volum Wasser, welches durch Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung blaßrot gefärbt ist, tropfenweise eingetragen, bewirke kein Verschwinden oder Erblassen der Färbung. Die *Pharmac. germ. Ed. IV* verlangt nur, daß das erkaltete Gemisch aus 2 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) nicht sogleich entfärbt.

Arsen. Um sich von der Abwesenheit des Arsens zu überzeugen, kann man zunächst die unter englischer Schwefelsäure angegebenen Reaktionen benutzen, welche äußerst geringe Mengen von Arsen anzeigen (die Bettendorffsche Reaktion läßt noch 0,1 mg Arsen deutlich erkennen). Soll die vollständige Abwesenheit von Arsen konstatiert werden, so ist die Säure in dem Marshschen Apparat mit arsenfreiem Zink (s. unter Arsen) zu prüfen.

Die *Pharmac. germ. Ed. II* ließ die Schwefelsäure auf folgende Weise auf Arsen prüfen: Ein Gemisch von 2 ccm der zu untersuchenden Säure und 10 ccm Wasser wurde in einem etwa 3 cm weiten Reagenzglase mit einem Tropfen Jodlösung (bis zur schwachen Gelbfärbung, um Spuren von schwefliger Säure zu entfernen) versetzt, hierauf wurden einige Stückchen arsen-, schwefel- und phosphorfreien Zinks zugefügt und nach Einschiebung eines losen Wattepfropfens wurde die Öffnung des Reagenzglases mit einem Blättchen besten Filtrierpapiers bedeckt, welches in der Mitte mit einem 0,5 bis 0,75 cm im Durchmesser haltenden Tropfen konzentrierter Silbernitratlösung (1:1) durchfeuchtet war. Bei Abwesenheit von Arsen sollte die mit Silbernitratlösung durchfeuchtete, vor Licht geschützte Stelle weder sogleich, noch nach Ablauf einer halben Stunde sich nicht gelb färben, noch von der Peripherie aus in Braun oder Schwarz übergehen (Gutzeitsche Probe).

Bei der Ausführung dieser Prüfung lasse man das in der angegebenen Weise hergerichtete Reagenzglas senkrecht vor Licht geschützt stehen und beobachte von Zeit zu Zeit, ob eine Gelbfärbung der benetzten Stelle eintritt. Diese macht sich eventuell zunächst auf der Unterseite des Papiers bemerkbar und umgibt sich erst bei weiterer Einwirkung mit einem braunen bis

schwarzen Rande, welcher von der Peripherie sich allmählich nach der Mitte zu vergrößert und endlich die Gelbfärbung zum Verschwinden bringt. Ist Arsen nicht vorhanden, so bildet sich meist nach längerer Zeit nur ein brauner bis braunschwarzer Ring um den Silbernitratfleck, während der innere Raum ungefärbt oder nur schwach grau gefärbt erscheint. Als Arsenflecken können nur die Flecken angesprochen werden, bei welchen die charakteristische Gelbfärbung mit braunem bis braunschwarzem Rande auftritt. Benetzt man einen derartigen gelben Arsenfleck mit einem Tropfen Wasser, so geht er sofort in Schwarz über. Nach Poleck lassen sich durch vorstehende Reaktion noch 0,005 mg Arsen nach 15 bis 20 Minuten durch einen deutlich gelben Fleck erkennen.

Diese für die Anwesenheit des Arsens charakteristische Gelbfärbung beruht auf der Bildung einer gelb gefärbten Doppelverbindung von Arsensilber mit Silbernitrat: $Ag^3As + 3\,AgNO^3$, welche bei der Einwirkung des unter diesen Bedingungen erzeugten Arsenwasserstoffs: AsH^3, auf konzentrierte Silbernitratlösung (1 : 1) entsteht:

$$AsH^3 + 6\,AgNO^3 = (Ag^3As + 3\,AgNO^3) + 3\,HNO^3.$$

Der Arsenwasserstoff verdankt seine Entstehung der Einwirkung des Wasserstoffs im *statu nascendi* (durch Wechselwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure gebildet) auf das als Arsenigsäureanhydrid ev. in der Schwefelsäure vorhandene Arsen:

$$As^2O^3 + 12\,H = 2\,AsH^3 + 3\,H^2O.$$

Beim Befeuchten mit Wasser wird die gelbe Doppelverbindung ($Ag^3As + 3\,AgNO^3$) unter Abscheidung von metallischem Silber sofort zersetzt:

$$(Ag^3As + 3\,AgNO^3) + 3\,H^2O = 6\,Ag + H^3AsO^3 + 3\,HNO^3.$$

Wirkt Arsenwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung (1 : 5) ein, so tritt unmittelbar, infolge Abscheidung von Silber, eine Schwärzung[1]) ein:

$$AsH^3 + 6\,AgNO^3 + 3\,H^2O = 6\,Ag + H^3AsO^3 + 6\,HNO^3.$$

Phosphorwasserstoff verhält sich gegen konzentrierte Silbernitratlösung (1 : 1) sehr ähnlich dem Arsenwasserstoff, indem er die Bildung einer gelben Doppelverbindung von Phosphorsilber mit Silbernitrat: ($Ag^3P + 3\,AgNO^3$), veranlaßt, die beim Befeuchten mit Wasser ebenfalls unter Schwärzung (Silberabscheidung) eine Zersetzung erleidet. Ähnlich verhält sich auch der Antimonwasserstoff. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt in konzentrierter Silbernitratlösung (1 : 1) die Bildung einer grünlichgelben Doppelverbindung von Schwefelsilber mit Silbernitrat: ($Ag^2S + AgNO^3$), die beim Befeuchten mit Wasser jedoch zunächst völlig unverändert bleibt.

Da Phosphor-, Antimon- und Schwefelwasserstoff beim Zusammentreffen mit konzentrierter Silbernitratlösung ähnliche Erscheinungen wie der Arsenwasserstoff hervorrufen, so ist somit zur Ausführung der Gutzeitschen Arsenprobe nur ein Zink zu verwenden, welches arsen-, phosphor-, antimon- und schwefelfrei ist. Um die erforderliche Reinheit des anzuwendenden Zinks zu konstatieren, dürfte es sich empfehlen, unter Anwendung einer notorisch reinen Schwefel- oder Salzsäure, durch Anstellung der Gutzeitschen Probe selbst (vgl. oben), die Indifferenz des mit dem zu prüfenden Zink entwickelten Wasserstoffgases gegen Silbernitratpapier festzustellen.

Die Prüfungsmethode der *Pharmac. germ. Ed. II*, welche noch empfindlicher ist als das Verfahren von Marsh, dürfte für die meisten praktischen Zwecke etwas zu rigoroser Natur sein.

---

[1]) Auch reines Wasserstoffgas ruft in verdünnter und konzentrierter Silbernitratlösung allmählich eine Schwärzung hervor.

Anwendung. Die reine Schwefelsäure dient zur Herstellung reiner Sulfate, zu arzneilichen Zwecken, als Reagens usw.

Normalschwefelsäure. Als Normalschwefelsäure bezeichnet man eine derartig verdünnte reine Schwefelsäure, daß in 1000 ccm derselben genau 49 g H^2SO^4, bezüglich in 1 ccm 0,049 g H^2SO^4, enthalten sind. Zur Herstellung einer solchen Normalsäure verdünnt man 51 bis 52 g reiner Schwefelsäure bis zum Liter und stellt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten derartig gegen Normalkali- oder Normalnatronlauge ein, daß 10 ccm Säure zur Neutralisation genau 10 ccm Normalalkalilösung erfordern. Zur Erkennung der Endreaktion dient Phenolphtaleïnlösung (1 : 100). Auch gegen Boraxlösung kann die Einstellung der Normalschwefelsäure erfolgen (siehe Normalsalzsäure).

An Stelle der Normalschwefelsäure verwendet man in der Technik häufig nur **titrierte Schwefelsäure** von beliebigem, jedoch genau festgestelltem Titer (s. Normal-Salzsäure). Der Vorrat an Normalschwefelsäure und an titrierter Schwefelsäure werde in vollständig damit angefüllten, gut verschlossenen und mit Pergamentpapier überbundenen Flaschen (à 500 g) im Keller aufbewahrt.

Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an H^2SO^4 (nach Lunge und Isler).

Spezif. Gew. b. 15° C	Grade Baumé	Proz. H^2SO^4	Spezif. Gew. b. 15° C	Grade Baumé	Proz. H^2SO^4	Spezif. Gew. b. 15° C	Grade Baumé	Proz. H^2SO^4
1,035	4,7	5,23	1,375	39,4	47,47	1,820	65,0	90,05
1,050	6,7	7,37	1,400	41,2	50,11	1,823	—	90,60
1,070	9,4	10,19	1,425	43,1	52,63	1,825	65,2	91,00
1,085	11,2	12,30	1,450	44,8	55,03	1,827	65,3	91,50
1,105	13,6	15,03	1,475	46,4	57,37	1,828	65,4	91,70
1,125	16,0	17,66	1,505	48,4	60,18	1,831	65,5	92,10
1,145	18,3	20,26	1,530	50,0	62,53	1,832	—	92,52
1,165	20,3	22,83	1,560	51,8	65,08	1,834	—	93,05
1,185	22,5	25,40	1,590	53,6	67,59	1,836	—	93,43
1,200	24 0	27,32	1,615	55,0	69,89	1,837	—	94,20
1,225	26,4	30,48	1,645	56,6	72,40	1,839	—	95,00
1,240	27,9	32,28	1,675	58,2	74,97	1,840	65,9	95,60
1,265	30,2	35,14	1,705	59,7	77,60	1,8405	—	95,95
1,285	32,0	37,45	1,735	61,1	80,24	1,8415	—	97,70
1,310	34,2	40,35	1,760	62,3	82,44	1,8410	—	98,20
1,330	35,8	42,66	1,785	63,5	85,10	1,840	—	99,20
1,355	37,8	45,35	1,805	64,4	87,60	1,8385	—	99,95

III. Rauchende Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum fumans s. Oleum vitrioli. Vitriolöl.*

Diese, auch als **Nordhäuser Schwefelsäure** oder als **Vitriolöl** bezeichnete Säure ist ihrer Darstellungsweise nach die älteste der Schwefelsäuren. Sie führt den Namen Nordhäuser Schwefelsäure, weil

sie früher am Fuße des Harzes, in der Gegend von Nordhausen, durch Destillation von wasserfreiem Eisenvitriol: $FeSO^4$, dargestellt wurde. Gegenwärtig wird rauchende Schwefelsäure nach diesem Verfahren in größerem Umfange nur noch in Böhmen gewonnen. Die Hauptmengen derselben werden jetzt nach dem Verfahren von Cl. Winkler und besonders nach dem Kontaktverfahren dargestellt.

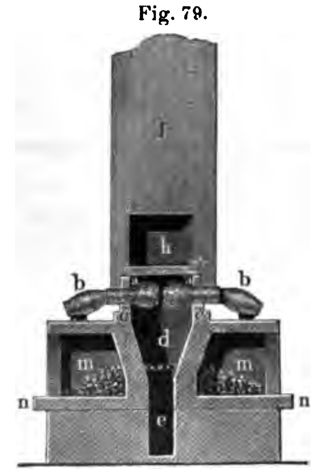
Der entwässerte Eisenvitriol zerfällt bei der Destillation in Eisenoxyd, welches in den Retorten zurückbleibt — *Caput mortuum* oder *Colcothar vitrioli* —, sowie Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, welche in Vorlagen, in denen sich englische Schwefelsäure befindet, aufgefangen werden (Fig. 79):

$$2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$$

Ferrosulfat, Eisenoxyd, Schwefligsäureanh., Schwefelsäureanh.

Bei der Entwässerung des Eisenvitriols ist man jetzt darauf bedacht, denselben durch fortgesetztes Rösten möglichst vollständig in Basisch-Ferrisulfat zu verwandeln, welches bei der Destillation in den erwähnten Apparaten kein Schwefligsäureanhydrid, sondern nur Schwefelsäureanhydrid liefert:

Fig. 79.



$$2FeSO^4 + O = Fe^2S^2O^9$$

Ferrosulfat, Basisch-Ferrisulfat

$$Fe^2S^2O^9 = Fe^2O^3 + 2SO^3$$

Bas. Ferrisulfat, Eisenoxyd, Schwefelsäureanh.

In neuerer Zeit wird nahezu reine Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$, als feste rauchende Schwefelsäure, sowie reines Schwefelsäureanhydrid: SO^3, nach dem Verfahren von Winkler dargestellt und in den Handel gebracht. Zu diesem Zwecke leitet man die Dämpfe von englischer Schwefelsäure über rotglühende, poröse Steine:

$$H^2SO^4 = SO^2 + O + H^2O,$$

befreit das entstehende Gasgemenge von Wasser, indem man es durch Schwefelsäure leitet, die in einem Koksturm niederfließt, und leitet endlich das Gemisch aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten platinierten Asbest. Das hierdurch gebildete Schwefelsäureanhydrid: SO^3,

$$SO^2 + O = SO^3,$$

wird hierauf entweder als solches aufgefangen oder von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und auf diese Weise in Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$, übergeführt:

$$H^2SO^4 + SO^3 = H^2S^2O^7.$$

Das seit etwa 1890 im großen angewendete **Kontaktverfahren** beruht darauf, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, die Röstgase von Kiesen, die neben SO^2 einen Überschuß von Sauerstoff und viel Stickstoff enthalten, direkt in SO^3 zu verwandeln (Knietsch). Die Röstgase werden zu diesem Zweck zunächst über Eisenoxyd (Kiesabbrände), welches auf 560 bis 600° erhitzt ist, geleitet, um den Flugstaub und das Arsen zu beseitigen. Hierbei wird bereits ein großer Teil SO^2 in SO^3 verwandelt; der Rest des SO^2 wird mit Sauerstoff noch durch Leiten über platinierten Asbest, welcher in einem eisernen Rohre auf 400° erhalten wird zu SO^3 verbunden. Die

aus den Kontaktapparaten austretenden SO^3 enthaltenden Gase werden abgekühlt und in Schwefelsäure von 98 Proz., welche das SO^3 am vollständigsten absorbiert, geleitet. Aus der so gewonnenen Pyroschwefelsäure kann durch Abdestillieren reines Schwefelsäureanhydrid, andererseits durch Auflösen desselben in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure konzentrierte Schwefelsäure arsenfrei gewonnen werden. Die Produktion an SO^3 betrug 1900 nach diesem Verfahren in der Badischen Anilin- und Sodafabrik 116000 Tonnen (à 1000 kg). Außer Eisenoxyd und platiniertem Asbest wird als Kontaktsubstanz auch Vanadinsäure verwendet.

Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, bezüglich von Pyroschwefelsäure, ist in England vorübergehend auch das saure Natriumsulfat, meist unter Zusatz von entwässertem Magnesiumsulfat, verwendet worden:

$$\underset{\text{Saures Natriumsulf.}}{2\,NaHSO^4} + \underset{\text{Magnesiumsulf.}}{MgSO^4} = H^2O + SO^3 + \underset{\text{Natrium-Magnesiumsulf.}}{Na^2Mg(SO^4)^2}$$

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist eine dicke, ölige, bisweilen durch organische Substanzen bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid ausstößt, welches sich mit dem Wasserdampfe der Atmosphäre zu weißen Nebeln von Schwefelsäure vereinigt. Das spezifische Gewicht guter, käuflicher, rauchender Schwefelsäure pflegt zwischen 1,86 und 1,87 zu schwanken. Die rauchende Schwefelsäure des Handels enthält als wesentlichsten, bisweilen ausschließlichen Bestandteil Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure: $H^2S^2O^7$, die als eine Verbindung gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $H^2SO^4 + SO^3$, oder als eine anhydrische Säure der Schwefelsäure:

$$2\,H^2SO^4 - H^2O = H^2S^2O^7,$$

angesehen werden kann: $O\!<\!\begin{smallmatrix}SO^2-OH\\SO^2-OH\end{smallmatrix}$. Die als Pyrosulfate bezeichneten Salze der zweibasischen Pyroschwefelsäure entstehen beim Erhitzen der sauren Sulfate auf 300 bis 400°, z. B.:

$$2\,NaHSO^4 = Na^2S^2O^7 + H^2O.$$

Durch starkes Erhitzen werden dieselben unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid zersetzt, z. B.:

$$Na^2S^2O^7 = SO^3 + Na^2SO^4.$$

Kühlt man die käufliche rauchende Schwefelsäure ab, so scheidet sich die Pyroschwefelsäure in großen farblosen Kristallen aus, die bei 35° schmelzen; die in dem Handel befindliche kristallisierte rauchende Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine strahligkristallinische Masse bildet, die erst bei gelinder Wärme zu einer schwach gelben, öligen Flüssigkeit schmilzt, besteht nahezu aus reiner Pyroschwefelsäure. Beim Erwärmen zerfällt die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, daher die leichte Darstellung des letzteren aus rauchender Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 = H^2SO^4 + SO^3.$$

Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt sich die Pyroschwefelsäure unter heftiger Wärmeentwickelung in Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 + H^2O = 2\,H^2SO^4.$$

Prüfung. Die rauchende Schwefelsäure enthält häufig kleinere oder größere Mengen von Schwefligsäureanhydrid, bisweilen auch Selen und selenige Säure. Ein Arsengehalt, welcher meist nur durch die in den Vorlagen vorgelegte englische Schwefelsäure in die rauchende Schwefelsäure gelangt, ist nach den bei der ersteren angegebenen Methoden zu ermitteln. Es wird sich jedoch empfehlen, die mit Wasser verdünnte Säure vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erst durch Erwärmen von Schwefligsäureanhydrid zu befreien.

Die richtige Konzentration der rauchenden Schwefelsäure ergibt sich durch das spezifische Gewicht, meist auch schon durch das starke Rauchen der Säure an der Luft. Die sonstige gute Beschaffenheit dokumentiert sich durch die Flüchtigkeit: Erkennung von Beimengungen, wie saures Kalium- und Natriumsulfat: $KHSO^4$, $NaHSO^4$ usw.

Selen. Das gelöste Selen kann leicht durch das Auftreten eines rötlichen Niederschlages erkannt werden, welcher sich aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser, rauchender Schwefelsäure und Alkohol, meist nach längerer Zeit, abscheidet.

Über den Nachweis der selenigen Säure siehe unter roher Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Anhydridgehaltes der rauchenden Schwefelsäure wägt man sich in einem gut schließenden Wägegläschen

Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an SO^3 (nach Gnehm).

Durch Titrieren gefunden	Die Schwefelsäure enthält Proz.		Durch Titrieren gefunden	Die Schwefelsäure enthält Proz.		Durch Titrieren gefunden	Die Schwefelsäure enthält Proz.	
SO^3	H^2SO^4	SO^3	SO^3	H^2SO^4	SO^3	SO^3	H^2SO^4	SO^3
81,633	100	0	87,877	66	34	94,122	32	68
82,000	98	2	88,245	64	36	94,489	30	70
82,367	96	4	88,612	62	38	94,857	28	72
82,735	94	6	88,979	60	40	95,224	26	74
83,102	92	8	89,347	58	42	95,592	24	76
83,469	90	10	89,714	56	44	95,959	22	78
83,837	88	12	90,082	54	46	96,326	20	80
84,204	86	14	90,449	52	48	96,694	18	82
84,571	84	16	90,816	50	50	97,061	16	84
84,939	82	18	91,184	48	52	97,428	14	86
85,306	80	20	91,551	46	54	97,796	12	88
85,673	78	22	91,918	44	56	98,163	10	90
86,041	76	24	92,286	42	58	98,531	8	92
86,408	74	26	92,653	40	60	98,898	6	94
86,775	72	28	93,020	38	62	99,265	4	96
87.143	70	30	93,387	36	64	99,633	2	98
87,510	68	32	93,755	34	66	100,0	0	100

oder in einem etwa 10 ccm fassenden, mit gut eingepaßtem Deckel versehenen Platintiegel 5 bis 6 g genau ab, lüftet dann ein wenig den Deckel des Gläschens oder Tiegels, läßt letztere vorsichtig in ein Becherglas gleiten, welches ungefähr bis zu einem Drittel mit etwa 100 ccm Wasser gefüllt ist, und bedeckt das Becherglas sofort mit einem Uhrglase. Nach dem Erkalten

verdünnt man die Säure auf 250 oder 500 ccm (das Uhrglas ist abzuspritzen), verwendet davon 50 ccm zur Titration (unter Anwendung von Normalalkali) und rechnet die zur Sättigung verbrauchte Alkalimenge auf Schwefelsäureanhydrid: SO^3, um. 1 ccm Normalkali- oder Normalnatronlauge = 0,04 g SO^3. Hieraus läßt sich alsdann, unter Benutzung vorstehender Tabelle, ermitteln, wieviel die untersuchte rauchende Schwefelsäure an eigentlichem Schwefelsäureanhydrid: SO^3, enthält.

Anwendung. Die rauchende Schwefelsäure dient zum Auflösen von Indigo, zum Bleichen von Ozokerit, zur Darstellung von Anthrachinon- und anderen Sulfosäuren (in der Farbentechnik), zur Herstellung von Stiefelwichse usw.

Spezifische Gewichte der rauchenden Schwefelsäure bei 20° C (nach Cl. Winkler).

Spezifisches Gewicht	Gehalt an SO^3	Spezifisches Gewicht	Gehalt an SO^3	Spezifisches Gewicht	Gehalt an SO^3
1,835	75,31	1,880	82,81	1,925	85,06
1,840	77,38	1,885	82,97	1,930	85,57
1,845	79,28	1,890	83,13	1,935	86,23
1,850	80,01	1,895	83,43	1,940	86,78
1,855	80,95	1,900	83,48	1,945	87,13
1,860	81,84	1,905	83,57	1,950	87,41
1,865	82,12	1,910	83,73	1,955	87,65
1,870	82,41	1,915	84,08	1,960	88,22
1,875	82,63	1,920	84,56	1,965	88,92

Fernere Verbindungen des Schwefels.

Schwefelsesquioxyd: S^2O^3. Bläulichgrüne, dem Malachit ähnliche, kristallinische Krusten. Darstellbar durch Eintragen von trockenen Schwefelblumen in frisch bereitetes flüssiges Schwefelsäureanhydrid (Weber):

$$SO^3 + S = S^2O^3.$$

Es zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid und Schwefel:

$$2S^2O^3 = 2SO^2 + S.$$

In rauchender Schwefelsäure löst sich das Schwefelsesquioxyd mit blauer Farbe.

Überschwefelsäureanhydrid: S^2O^7, Schwefelheptoxyd. Ölige, bei 0° kristallinisch erstarrende Tropfen oder durchsichtige Nadeln, darzustellen durch Elektrolyse reiner Schwefelsäure oder durch Vereinigung von trockenem Schwefligsäureanhydrid oder Schwefelsäureanhydrid mit Sauerstoff, unter dem Einflusse eines starken elektrischen Stromes (Berthelot):

$$2SO^2 + 3O = S^2O^7.$$

Durch Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff; durch Wasser in Schwefelsäure und Sauerstoff.

Überschwefelsäure: $H^2S^2O^8$ oder $O^2<\begin{matrix}SO^2.OH\\SO^2.OH\end{matrix}$, Perschwefelsäure, die dem Schwefelheptoxyd entsprechende zweibasische Säure, ist bisher im

reinen Zustande nicht dargestellt. Eine Lösung davon entsteht bei der Elektrolyse der konzentrierten Schwefelsäure oder besser einer Schwefelsäure von 40 Proz. an der positiven Elektrode, sowie beim Lösen von Überschwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure von 40 Proz. Eine solche Lösung der Überschwefelsäure zeigt in den Reaktionen Ähnlichkeit mit denen des Wasserstoffsuperoxyds: sie scheidet aus verdünnter Jodkaliumlösung allmählich Jod ab und entfärbt Indigolösung —, dagegen vermag sie nicht Kaliumpermanganat zu entfärben, ebensowenig liefert sie die Überchromsäure- und Titansäurereaktion (s. S. 180). Die Salze der Überschwefelsäure, Persulfate (s. dort), dienen als Oxydationsmittel (Berthelot, Richarz u. a.).

Oxyschwefelsäure, H^2SO^5 oder $O^2 \cdot <{}^{SO^2 \cdot OH}_{H}$, Monosulfopersäure, ist in dem Caroschen Reagens enthalten, welches durch Mischen von Wasserstoffsuperoxydlösung (5 Proz.) mit der fünffachen Menge abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure oder durch Lösen von Persulfaten in konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird. Diese Lösungen wirken stark oxydierend (Caro, Baeyer u. a.).

Monothionige Säure, oder Hydroschweflige Säure: $H^2S^2O^4$ (Bernthsen). Gelbe, stark reduzierend und infolgedessen bleichend wirkende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, zu erhalten durch Auflösen von Eisen oder Zink in wässeriger, schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefäße. Der hierdurch gebildete Wasserstoff bewirkt im *statu nascendi* eine Reduktion der schwefligen Säure:

$$2H^2SO^3 + 2H = 2H^2O + H^2S^2O^4.$$

Die Säure zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$$2H^2S^2O^4 = 3SO^2 + 2H^2O + S.$$

Etwas beständiger als die freie monothionige Säure sind deren Salze. Das Natriumsalz: $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$, läßt sich darstellen, indem man in einer konzentrierten, wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit, die mit freier schwefliger Säure versetzt ist, Zinkspäne bis zur Sättigung auflöst. Wird alsdann das Reaktionsprodukt mit einer genügenden Menge Kalkmilch versetzt, so findet sich in dem Filtrat das Natriumhydrosulfit. Fügt man hierauf vorsichtig Chlornatrium zu, so scheidet sich das Natriumhydrosulfit als ein Brei feiner Nadeln aus, die auf einem Tuche zu sammeln, schnell abzupressen und im Vakuum zu trocknen sind. Alle diese Operationen sind bei möglichstem Luftabschlusse auszuführen, da das Salz mit Begierde Sauerstoff aufnimmt und in Natriumpyrosulfit, bzw. Natriumsulfit übergeht. Auch bei Luftabschluß zersetzt sich die Lösung desselben allmählich unter Bildung von Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3$. Eine Lösung des rohen Natriumsalzes der monothionigen Säure dient in der Indigofärberei als Reduktionsmittel.

Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure oder Dithionige Säure: $H^2S^2O^3$ oder $\overset{O}{\underset{O}{|}}>S<{}^{OH}_{SH}$. Die unterschweflige Säure ist im isolierten Zustande nicht bekannt, sondern nur in Lösung, sowie in ihren, als Thiosulfate bezeichneten Salzen; von letzteren ist das Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$, das bekannteste (s. dort). Versucht man die unterschweflige Säure durch eine stärkere Säure — Salzsäure, Schwefelsäure — aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so wird zunächst freie Thioschwefelsäure gebildet, letztere zerfällt jedoch alsbald in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + SO^2 + S + H^2O.$$

Letztere Zersetzung vollzieht sich um so langsamer, je verdünnter die Natriumthiosulfatlösung ist. Lösungen von Blei-, Silber-, Quecksilberoxyd-

salzen werden von den Salzen der unterschwefligen Säure zunächst weiß gefällt (Blei-, Silber-, Quecksilberthiosulfat); ein Überschuß an unterschwefligsaurem Salz löst die Niederschläge als Doppelverbindungen wieder auf, während sie sich beim Stehen, und noch schneller beim Erwärmen zu schwarzen Schwefelverbindungen und schwefelsauren Salzen umsetzen. Das Verhalten gegen stärkere Säuren, sowie das gegen Metallsalze dient zur Erkennung der Verbindungen der unterschwefligen Säure. Über das Verhalten gegen Eisenoxydsalze, sowie über die sonstigen Eigenschaften der Thiosulfate siehe Natriumthiosulfat.

Unterschwefelsäure oder Dithionsäure: $H^2S^2O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Mangansalz: MnS^2O^6, entsteht neben Mangansulfat: $MnSO^4$, wenn man Schwefligsäureanhydrid in Wasser leitet, in welchem fein verteiltes Mangansuperoxyd: MnO^2, suspendiert ist (Welter, Gay-Lussac):

$$4SO^2 + 3MnO^2 = MnS^2O^6 + 2MnSO^4.$$

Die erhaltene Lösung wird mit Barymhydroxydlösung versetzt und hierdurch neben unlöslichem Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, und Baryumsulfat: $BaSO^4$, lösliches unterschwefelsaures Baryum: BaS^2O^6, gebildet, welches nach dem Filtrieren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird:

1. $MnS^2O^6 + 2MnSO^4 + 3Ba(OH)^2 = 3Mn(OH)^2 + 2BaSO^4 + BaS^2O^6.$
2. $BaS^2O^6 + H^2SO^4 = BaSO^4 + H^2S^2O^6.$

Auch bei Einwirkung von SO^2 auf frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Eisen-, Nickel- oder Kobalthydroxyd und Stehenlassen der erzielten Lösung bis zur Entfärbung, werden Dithionate gebildet (J. Meyer).

Die Lösung der Unterschwefelsäure läßt sich im Vakuum bis zum spezif. Gew. 1,347 konzentrieren. Erwärmt, zerfällt die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^2O^6 = SO^2 + H^2SO^4.$$

Durch stärkere Mineralsäuren werden die Salze der Unterschwefelsäure unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Sulfat zersetzt (Unterschied von den Thiosulfaten); die gleiche Zersetzung findet beim Glühen derselben statt, z. B.: $Na^2S^2O^6 = Na^2SO^4 + SO^2$.

Trithionsäure: $H^2S^3O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Kaliumsalz: $K^2S^3O^6$, wird neben Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$, erhalten, wenn eine konzentrierte Lösung von saurem Kaliumsulfit: $KHSO^3$, mit Schwefel bei 50 bis 60° digeriert wird (Langlois):

$$6KHSO^3 + 2S = 2K^2S^3O^6 + K^2S^2O^3 + 3H^2O.$$

Vermutlich entsteht hierbei zunächst Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$, und Schwefligsäureanhydrid, Verbindungen, welche, direkt zusammengebracht, dasselbe Salz liefern (Plessy): $2K^2S^2O^3 + 3SO^2 = 2K^2S^3O^6 + S$.

Das Natriumsalz der Trithionsäure entsteht neben Sulfat bei der Einwirkung von H^2O^2 (2 Mol.) auf Natriumthiosulfat (1 Mol.) bei 0° (Willstätter), sowie beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Natriumsulfit: Na^2SO^3, und Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3$ (Spring):

$$Na^2SO^3 + Na^2S^2O^3 + 2J = Na^2S^3O^6 + 2NaJ.$$

Die freie Trithionsäure kann aus dem Kaliumsalz durch Zersetzung mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten werden; sie zerfällt jedoch schon in der Kälte in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^3O^6 = S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Ähnlich verhalten sich auch die Salze der Trithionsäure bei Zusatz von Salzsäure.

Tetrathionsäure: $H^2S^4O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Die Natriumverbindung: $Na^2S^4O^6$, entsteht durch Eintragen von Jod in Natriumthiosulfatlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung (Fordos, Gélis):

$$2Na^2S^2O^3 + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ.$$

Aus dem Baryumsalz läßt sich durch Schwefelsäure die freie Säure abscheiden; dieselbe zerfällt jedoch leicht in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^4O^6 = 2S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Pentathionsäure: $H^2S^5O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Die Säure entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine bei 0° gesättigte Lösung von Schwefligsäureanhydrid (Wackenroder):

$$5H^2S + 5SO^2 = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O.$$

Die Lösung der Pentathionsäure soll sich im Vakuum bis zum spezif. Gew. 1,60 konzentrieren lassen. Sie ist geruchlos und schmeckt bittersauer. Mercuronitratlösung erzeugt in der Lösung der Pentathionate zunächst einen gelben, auf weiteren Zusatz weiß werdenden Niederschlag. Silbernitrat liefert einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag; in ammoniakalischer Lösung tritt zunächst eine Braunfärbung, alsbald jedoch eine Abscheidung von Silbersulfid ein (Unterschied von Tetrathionsäure, die auf diese Weise nicht gefällt wird). Beim Erwärmen ihrer Lösung zerfällt die Pentathionsäure in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid.

Die monothionige Säure, die unterschweflige Säure und die sämtlichen Polythionsäuren fungieren in ihren Salzen, von denen jedoch nur neutrale bekannt sind, als zweibasische Säuren. Ob Thiosäuren mit mehr als 5 At. Schwefel existieren, ist bisher nicht sicher bekannt.

Selen, Se.

Atomgewicht 79,2. Molekulargewicht 158,4 (*78,6 H = 1*). Zwei-, vier- und sechswertig.

Vorkommen. Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius (1779 bis 1848) in dem Bodensatz der Bleikammern der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik entdeckt. Obschon es in der Natur sehr verbreitet vorkommt, findet es sich doch stets nur in kleiner Menge, und zwar meist in Begleitung von Schwefel. Das Selen kommt gediegen vor im Riolit von Culebras in Mexiko, sowie in dem Schwefel der Liparischen Inseln. Kleine Mengen von Selen kommen in vielen Kiesen und Blenden, sowie in einigen Mineralien in Verbindung mit Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismut vor. Clausthalit: PbSe, Selenkupfer: Cu^2Se, Selenkupferblei: $Cu^2Se + PbS$, Selensilber: Ag^2Se, Eukairit: $Cu^2Se + Ag^2Se$, Selenquecksilber, HgSe, Onofrit: $HgSe + 4HgS$, Selenwismutglanz usw. Selenige Säure: H^2SeO^3, selenigsaures Blei, -Kupfer und -Kobalt sollen bei Mendoza in Argentinien, selensaures Blei (Kerstenit) bei Eisfeld in Thüringen vorkommen.

Darstellung. Am geeignetsten wird das Selen aus dem Selenschlamm (Absatz in den Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken) oder aus dem Flugstaube (Absatz in den Röstgaskanälen jener Fabriken, welche selenhaltige Kiese verarbeiten) erhalten. Derartiges Material wird mit gleich viel Wasser und Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, zum Kochen erwärmt und von Zeit zu Zeit mit etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat versetzt, bis die rote Farbe verschwunden ist. Die jetzt Selensäure: H^2SeO^4, ent-

haltende Lösung ist zunächst durch Eindampfen möglichst von Salpetersäure zu befreien und hierauf die Selensäure durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in selenige Säure: H^2SeO^3, überzuführen, wobei reichliche Mengen von Chlor entweichen. Aus der filtrierten, nicht zu verdünnten Lösung wird das Selen durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid bei gelinder Wärme gefällt und der Niederschlag nach dem Absetzen, Auswaschen und Trocknen durch Destillation gereinigt:

$$H^2SeO^4 + 2HCl = 2Cl + H^2O + H^2SeO^3,$$
$$H^2SeO^3 + 2SO^2 + H^2O = Se + 2H^2SO^4.$$

Aus dem ausgewaschenen Selenschlamm läßt sich das Selen auch durch Digerieren mit konzentrierter Cyankaliumlösung extrahieren; es bildet sich hierbei Selencyankalium: KCNSe, welches nach dem Filtrieren durch Salzsäure, bei mäßiger Wärme, zerlegt werden kann. Auch eine konzentrierte Lösung von neutralem Kaliumsulfit löst in der Wärme das Selen in reichlicher Menge zu selenunterschwefligsaurem Kalium: K^2SSeO^3, aus welchem durch Salzsäure der gesamte Selengehalt abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Selen ist in mehreren allotropen Modifikationen bekannt:

1. amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich, erhalten durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Selens. Spröde, schwarze Masse von muscheligem Bruch und 4,28 spezif. Gew. Ein in Schwefelkohlenstoff ebenfalls lösliches, amorphes Selen vom spezif. Gew. 4,26 erhält man als roten Niederschlag durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine kalte Lösung von seleniger Säure; vermischt man verdünnte, kalte wässerige Lösungen von seleniger und schwefliger Säure, und zwar so, daß auf 1 Mol. SeO^2 genau 2 Mol. SO^2 kommen, so färbt sich die Mischung allmählich blutrot, ohne daß sich Selen ausscheidet: kolloidales Selen. Auch Hydrazin und Hydroxylamin erzeugen aus seleniger Säure in alkalischer Lösung kolloidales Selen. Ein Zusatz von Säuren oder Salzen bewirkt alsdann eine Abscheidung von rotem, amorphem Selen;

2. in Schwefelkohlenstoff lösliches, kristallinisches Selen, erhalten durch Lösen des amorphen Selens in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung. Dunkelrote, durchscheinende (nach Muthmann in zwei Modifikationen auftretende) Kristalle von 4,5 spezif. Gew., welche isomorph sind mit den durch Schmelzen erhaltenen, monoklinen Prismen des Schwefels;

3. in Schwefelkohlenstoff unlösliches, körnig kristallinisches, graues Selen, erhalten durch längeres Erwärmen von amorphem oder von löslichem, kristallinischem Selen auf 100°, wobei die Temperatur plötzlich auf 200° C und darüber steigt, oder durch schnelles Abkühlen von geschmolzenem Selen auf 210° und längeres Verweilen bei dieser Temperatur. Bleigraue, kristallinische Masse von 4,8 spezif. Gew. Diese Selenmodifikation „metallisches Selen“ leitet, zum Unterschied von den beiden anderen, die Elektrizität, besonders im Sonnenlicht; Anwendung zur Darstellung von Radiophonen.

Die erste und zweite Modifikation des Selens gehen bei 90 bis 100° in die dritte, die zweite und dritte durch rasches Abkühlen in die erste über.

Das kristallinische Selen schmilzt bei 217° und verwandelt sich bei 665° in einen rötlichen Dampf. Spezifisches Gewicht des Dampfes bei 1420° = 5,68 (Luft = 1), 78,6 (H = 1); bei 860° = 7,67, bei 1040° = 6,37 (Luft = 1). Das Selen zeigt somit, ähnlich dem Schwefel, bei niederen Temperaturen eine anomale Dampfdichte.

Schwefelsäure löst das Selen mit grüner Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Selenigsäureanhydrid und verbreitet dabei einen Geruch, der an faulen Rettich erinnert. Alle Selenverbindungen liefern, mit wasserfreiem Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen, denselben charakteristischen Geruch, sowie eine Schmelze, welche blankes Silber schwärzt und, mit Säuren übergossen, übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt. Zur weiteren Erkennung des Selens kann das Verhalten der selenigen Säure zu Schwefligsäureanhydrid (s. oben) dienen, in welche das Selen und seine Verbindungen leicht durch Erwärmen mit Salpetersäure übergeführt werden können. Die Verbindungen des Selens haben mit denen des Schwefels eine sehr große Ähnlichkeit.

Selenwasserstoff: H^2Se. Farbloses, brennbares, sehr unangenehm riechendes Gas, welches sich dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlich verhält, und entsprechend diesem durch Übergießen von Seleneisen (in der Wärme) oder Selenkalium mit Salzsäure dargestellt wird. Durch Abkühlung geht der Selenwasserstoff in den flüssigen und festen Aggregatzustand über. Schmelzp. — 64°; Siedep. — 42°. 1 Vol. Wasser löst 3,3 Vol. H^2Se.

Selenigsäureanhydrid: SeO^2. Weiße, glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen von Selen an der Luft oder im Sauerstoff entstehen.

Selenige Säure: H^2SeO^3 oder $SeO(OH)^2$. Farblose, säulenförmige Kristalle. Sie entsteht durch Auflösen des Selenigsäureanhydrids in Wasser oder von Selen in konzentrierter Salpetersäure. Zweibasisch. Beim Erhitzen zerfällt die selenige Säure in SeO^2 und H^2O. Die Salze derselben heißen Selenite. Schwefligsäureanhydrid (s. oben) und Zinnchlorür scheiden daraus rotes Selen, Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelselen: SeS^2, ab. Auch Kupfer, Eisen, Zink und Silber wirken zersetzend auf die selenige Säure ein. Aus salzsäurehaltiger Jodkaliumlösung scheidet selenige Säure Jod ab:

$$H^2SeO^3 + 4KJ + 4HCl = J^4 + Se + 4KCl + 3H^2O.$$

Selensäure: H^2SeO^4. Farblose, der konzentrierten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche durch direktes Eindampfen bisher nur in einer 95 Proz. H^2SeO^4 enthaltenden Lösung vom spezif. Gew. 2,62 erhalten wurde. Verdunstet man eine derartige Säure im Vakuum bei 180° C, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer harten, farblosen, bei 58° C schmelzenden Kristallmasse vom spezif. Gew. 2,95. Die Selensäure wird dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Selen oder selenige Säure bei Gegenwart von Wasser oder durch Zerlegen von selensaurem Kupfer oder selensaurem Blei durch Schwefelwasserstoff. Das Kaliumsalz entsteht durch Schmelzen von Selen mit Salpeter. Starke, zweibasische Säure, deren Salze als Selenate bezeichnet werden. Über 280° erhitzt, zerfällt sie in Sauerstoff und selenige Säure. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie unter Entwickelung von Chlor ebenfalls selenige Säure. Baryumsalze werden durch Selensäure gefällt, jedoch ist das Baryumselenat etwas löslicher als das Baryumsulfat.

Tellur, Te.

Atomgewicht 127,6 (*126,6 H = 1*). Molekulargewicht 255,2. Zwei-, vier- und sechswertig.

Vorkommen. Das im Jahre 1782 von **Müller von Reichenbach** entdeckte und später (1798) von **Klaproth** (1743 bis 1817), sowie **Berzelius** (1832) näher untersuchte Tellur findet sich nur sehr selten in der Natur vor. In kleinen Mengen kommt es gediegen vor, z. B. in den Eruptivgesteinen

von Vulcano, gewöhnlich aber in Verbindung mit Metallen; mit Gold und Silber im Schrifterz; mit Blei und Gold im Blättertellur; mit Silber im Weißtellur, mit Blei und Silber im Tellurblei; mit Wismut im Tellurwismut: Bi^2Te^3, und im Tetradymit: $2Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$, usw.

Darstellung. Wismuttellur wird mit Kaliumcarbonat geglüht, das gebildete Tellurkalium mit Wasser ausgelaugt und die Lösung der Luft ausgesetzt; hierdurch scheidet sich Tellur als graues Pulver ab, welches durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt wird.

Eigenschaften. Silberweißes, metallisch glänzendes, sprödes Element vom spezif. Gew. 6,25 (Wasser = 1), bei 1440° C 9,08 (Luft = 1). Es schmilzt bei 452° C und verwandelt sich gegen 1400° C in einen goldgelben Dampf. In Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, löslich dagegen mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es ohne Geruch mit blaugrüner Flamme zu weißem Tellurigsäureanhydrid: TeO^2. Salpetersäure löst es als tellurige Säure: H^2TeO^3, die sich beim Verdünnen mit Wasser als weißer, voluminöser Niederschlag abscheidet. Aus der Lösung derselben in Salzsäure fällt Schwefligsäureanhydrid schwarzes, pulveriges, amorphes Tellur; Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Schwefeltellur: TeS^2. Hydroxylamin und Hydrazin erzeugen aus einer alkalischen Lösung von telluriger Säure lösliches, kolloidales Tellur von brauner oder blauer Farbe.

Die Tellurverbindungen werden erkannt: 1. Durch die leichte Reduzierbarkeit auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme und den dabei auftretenden weißen Beschlag; bläst man mit der inneren Flamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme; 2. mit Kaliumcarbonat und Kohle zusammengeschmolzen, entsteht Tellurkalium: K^2Te, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst und mit Salzsäure unangenehm riechenden Tellurwasserstoff: H^2Te, liefert.

Tellurwasserstoff: H^2Te, und Tellursäure: $H^2TeO^4 + 2H^2O$ oder $Te(OH)^6$, welche in farblosen Prismen kristallisiert, werden entsprechend den Selenverbindungen dargestellt. Die Tellursäure zeigt keine Ähnlichkeit mit der Schwefelsäure; sie ist in Wasser schwer löslich und besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Schon bei 160° zerfällt sie in Wasser und gelbes Tellursäureanhydrid: TeO^3. Die Tellursäure und die tellurige Säure zeigen gegen starke Säuren das Verhalten von schwachen Basen.

Das Tellur zeigt in seinem chemischen und physiologischen Verhalten Ähnlichkeit mit dem Osmium und Ruthenium.

Gruppe der Halogene.

Die Gruppe der Halogene oder Salzbildner umfaßt vier, in ihren Eigenschaften einander sehr ähnliche, gewöhnlich einwertig auftretende Elemente, das Chlor: Cl, das Brom: Br, das Jod: J, und das Fluor: F, Elemente, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit Wasserstoff zu Säuren — Haloidsäuren — und mit Metallen direkt zu Salzen — Haloidsalzen — zu verbinden:

$$H + Cl = HCl$$
$$Na + Cl = NaCl$$

Chlor, Cl.

Atomgewicht 35,5 (*35,18 H = 1; 35,45 O = 1*). Molekulargewicht 71.
Einwertig [1]).

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure entdeckt und nach der damals herrschenden phlogistischen Theorie als dephlogistisierte Salzsäure bezeichnet. Berthollet (1748 bis 1822) betrachtete (1785) das Chlor als eine Verbindung des Sauerstoffs mit Salzsäure und nannte dasselbe daher oxydierte Salzsäure, bis endlich 1809 bis 1810 durch die Untersuchungen von Gay-Lussac, Thénard und Davy (1778 bis 1829) dieses Gas als ein einfacher Stoff erkannt und ihm der Name Chlor, seiner gelblichgrünen Farbe wegen (von χλωρός: grüngelb), beigelegt wurde.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur sehr verbreitet vor, seiner großen Affinität wegen jedoch nie frei, sondern stets nur an Metall gebunden. Am häufigsten findet es sich als Chlornatrium: NaCl, Kochsalz; ferner kommt es in größerer Menge vor als Chlorkalium: KCl, Sylvin; als Chlorkalium-Chlormagnesium: $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, Carnallit; als Chlorcalcium-Chlormagnesium: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$, Tachhydrit, in letzteren Formen besonders in Staßfurt. Gebunden an Magnesium: $MgCl^2$, und an Calcium: $CaCl^2$, findet sich das Chlor im Meerwasser, in den Salzsoolen und in manchen Quellwassern; ferner kommt es in kleinerer Menge vor in Verbindung mit Wasserstoff, Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Eisen.

Darstellung. 1. Die älteste und gebräuchlichste Methode der Darstellung des Chlors ist die, welche auf der Zersetzung des Braunsteins durch Salzsäure beruht (Scheele):

$$MnO^2 + 4HCl = 2Cl + 2H^2O + MnCl^2$$

Mangansuperoxyd Chlorwasserstoff Manganchlorür.

Diese Reaktion verläuft jedoch in zwei Phasen, indem zunächst Manganchlorid: $MnCl^4$, gebildet wird, welches alsdann seiner geringen Beständigkeit wegen, namentlich in der Wärme, sofort in Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor zerfällt:

a) $$MnO^2 + 4HCl = MnCl^4 + 2H^2O.$$
b) $$MnCl^4 = MnCl^2 + 2Cl.$$

Zur Darstellung des Chlors wird der Braunstein in haselnußgroßen Stücken in solcher Menge in einen Kolben (Fig. 80) gebracht, daß der letztere zur Hälfte oder zu zwei Drittel davon angefüllt ist, hierauf wird durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure zugegossen, daß sie den Braunstein nicht ganz bedeckt, und das Gemisch dann, nachdem die bei gewöhnlicher Temperatur bereits eintretende Chlorentwickelung nachgelassen hat, auf einem Wasser- oder Sandbade gelinde erwärmt. Das entweichende Gas wird, um es von Salzsäurespuren zu befreien, durch etwas Wasser geleitet, welches sich in einer Waschflasche befindet.

2. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz (Geiger):

[1]) In der Chlorsäure: $\frac{O}{O}\!\!>\!Cl\!-\!OH$, fünf-, der Überchlorsäure: $\frac{O}{O}\!\!>\!Cl\!<\!\frac{O}{OH}$, siebenwertig.

$$MnO^2 + 2NaCl + 3H^2SO^4$$
Mangansuperoxyd Chlornatrium Schwefelsäure

$$= 2Cl + 2NaHSO^4 + MnSO^4 + 2H^2O$$
Saures Natriumsulfat Mangansulfat Wasser.

Ein Teil gepulverter Braunstein wird hierzu mit einem Teile Kochsalz gemischt, dieses Gemisch unter Umschwenken in einen geräumigen Kolben, welcher ein erkaltetes Gemisch aus drei Teilen englischer Schwefelsäure und zwei Teilen Wasser enthält, eingetragen und das Ganze gelinde erwärmt.

3. Außer aus Braunstein und Salzsäure läßt sich das Chlor im pharmazeutischen Laboratorium auch vorteilhaft aus Kaliumdichromat und Salzsäure darstellen (Mac-Dougal, Rawson):

$$K^2Cr^2O^7 + 14HCl = 6Cl + Cr^2Cl^6 + 2KCl + 7H^2O$$

Kaliumdichromat (294,4)	Chlorwasserstoff (511)	Chlor (213)	Chromchlorid	Chlorkalium	Wasser

Zu diesem Zweck wird in einem Kolben (Fig. 80) ein Teil grob gepulverten Kaliumdichromats mit sechs Teilen roher Salzsäure übergossen und das Gemisch auf einem Sandbade oder einem Drahtnetz erwärmt.


Fig. 80.

294,4 Tle. Kaliumdichromat erfordern zur vollständigen Zerlegung im Sinne obiger Gleichung 511 Tle. Chlorwasserstoff, entsprechend etwa 1600 Tln. roher, nur etwa 32 Proz. HCl enthaltender Säure, um 213 Tle. freien Chlors zu liefern; 100 g Kaliumdichromat und 540 g rohe, 32 Proz. HCl enthaltende Salzsäure werden somit 72,4 g Chlor liefern, ein Quantum, welches theoretisch genügend wäre, um 18,1 kg Chlorwasser von 0,4 Proz. Chlorgehalt zu erzielen:

$$294{,}4 : 213 = 100 : x;\ x = 72{,}4$$
$$0{,}4 : 100 = 72{,}4 : x;\ x = 18100{,}0.$$

In der Praxis wird sich jedoch die der Theorie nach berechnete Menge von 72,4 g Chlor aus 100 g Kaliumdichromat bei weitem nicht erhalten lassen, denn einesteils sind bei der praktischen Ausführung dieser Darstellungsmethode kleine Verluste unvermeidlich, anderenteils findet die vollständige Zerlegung des Kaliumdichromats im Sinne obiger Gleichung nur sehr langsam

statt, da als intermediäres Produkt das in roten Blättern kristallisierende Kaliumchlorochromat: $K^2Cr^2O^6Cl^2$, gebildet wird, welches sich nur langsam durch die weitere Einwirkung der Salzsäure im Sinne obiger Gleichung zersetzt.

4. Um kleinere Mengen von Chlor auf bequeme Weise zu erhalten, bedient man sich des Chlorkalks, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Übergießen mit Essig oder mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Chlor entwickelt. Man benutzt dieses Verfahren zur Desinfektion von Zimmern, indem man den auf einem Teller ausgebreiteten Chlorkalk mit einer verdünnten Säure übergießt. (Siehe Chlorkalk.)

Der Chlorkalk läßt sich auch zur Entwickelung von Chlor im Kipp-schen Apparat verwenden. Zu diesem Zwecke mengt man nach Cl. Winkler besten, trockenen Chlorkalk mit einem Viertel seines Gewichtes gebrannten Gipses auf das innigste und feuchtet das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Maße an, daß beim Durcharbeiten eine feuchte, bröckelige Masse entsteht, die sich nur mit Mühe zwischen den Fingern ballen läßt. Durch kurzes Stampfen mit einer eisernen Mörserkeule erteilt man hierauf dieser Masse die erforderliche Homogenität und schlägt sie alsdann in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes, eisernes Rahmengeviert von 10 bis 12 mm Höhe, wozu man sich eines flachen, eisernen Schlägels bedient. Wenn der Rahmen reichlich vollgestampft ist, breitet man über seinen Inhalt ein Stück Wachstuch oder Gummiplatte und unterwirft das Ganze dem Drucke einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann unter Anlegung einer eisernen Reißschiene in dem sie umschließenden Rahmen zu Würfeln geschnitten, dann aus dem Rahmen heraus auf eine Holz- oder Blechunterlage gedrückt und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Die noch lose aneinander haftenden Würfel trennt man zwischen den Fingern und bewahrt sie in gut schließenden Gefäßen zum Gebrauche auf.

Um diese käuflichen Würfel zur Chlorentwickelung zu benutzen, füllt man sie in einen Kippschen Gasentwickelungsapparat mit eingeschliffenem Glashahn (s. S. 198) und beschickt diesen mit Salzsäure von 1,124 spezif. Gew., die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Die angewendete Salzsäure darf keine Schwefelsäure enthalten, weil sonst Gips auskristallisiert. Die Chlorentwickelung läßt sich beliebig regeln und durch ein einfaches Schließen des Hahnes jeden Augenblick unterbrechen, so daß man bei Anwendung derartig geformten Chlorkalks den Chlorstrom stets zur Verfügung hat, z. B. zur Darstellung von Chlorwasser *ex tempore*. Um den beschickten Apparat jedoch für längere Zeit entwickelungsfähig zu halten, empfiehlt es sich, durch vorsichtiges Einblasen in *c* zwischen der unteren und der mittleren Kugel des Kippschen Apparates eine Luftschicht zu erzeugen.

In der Technik wird das Chlor aus Braunstein und Salzsäure, auf elektrolytischem Wege, sowie auch nach dem Deaconschen und nach anderen Chlorbereitungsprozessen gewonnen. Bei ersterer Darstellungsmethode werden die Manganrückstände wieder in Mangansuperoxyd verwandelt.

Die Regeneration des Mangansuperoxydes aus den Manganrückständen der Chlorbereitung geschieht nach Weldon in der Weise, daß man die durch Zusatz von fein verteiltem Calciumcarbonat von freier Säure und von Eisen befreite Manganchlorürlösung nach dem Klären in eiserne Zylinder bringt, dieselbe durch zugeleiteten Dampf auf 55 bis 75° erwärmt und sodann, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, mit Kalkmilch im Überschusse versetzt (auf 1 Mol. Manganchlorür 1,5 bis 1,6 Mol. Kalk):

$$\underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl^2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl^2} + \underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)^2}$$

$$\underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

Nach vollendeter Oxydation des zunächst durch den Kalkzusatz erzeugten Manganhydroxyduls zu Mangansuperoxyd wird der schwarze Manganschlamm zum Absetzen in Klärgefäße gebracht, die überstehende Chlorcalciumlösung möglichst getrennt, und der Absatz, welcher auch Calciummanganit: $CaMnO^3$, enthält, von neuem zur Chlorentwickelung verwendet.

Etwas langsamer als nach dem Verfahren von Weldon wird das durch Kalkmilch aus den Manganlaugen abgeschiedene Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, auch durch den Sauerstoff der Luft in Mangansuperoxyd übergeführt, wenn es in feuchtem Zustande durch Umschaufeln damit in genügende Berührung gebracht wird.

Das elektrolytische Chlorbereitungsverfahren, welches seit 1894 in großem Umfange in Griesheim und Bitterfeld im Betrieb ist, hat die übrigen technischen Verfahren der Chlorgewinnung zum Teil bereits verdrängt. Hierbei wird Chlorkaliumlösung in einer Zersetzungszelle, die durch ein aus Asbestplatten oder porösen Zementplatten hergestelltes Diaphragma in zwei Teile geteilt ist, der Elektrolyse unterworfen. Die Chlorkaliumlösung befindet sich im Anodenraum; der Kathodenraum enthält nur Wasser. Wird unter diesen Bedingungen die Chlorkaliumlösung der Elektrolyse unterworfen, so wird an der Anode Chlor entwickelt, während das Kalium durch die poröse Scheidewand in den Kathodenraum gelangt und dort die Bildung von Kaliumhydroxyd, unter Entwickelung von Wasserstoff, veranlaßt. Als Kathoden finden Nickel- oder Eisenbleche, als Anoden Kohlenplatten oder Platiniridiumbleche Verwendung. Das elektrolytisch erzeugte Chlor dient direkt zur Fabrikation von Chlorkalk, zum Teil wird es durch Druck in Stahlflaschen verflüssigt und in letzterer Gestalt in den Handel gebracht.

Nach dem Verfahren von Castner, Kellner wird die Elektrolyse der Chlorkaliumlösung ohne Diaphragma, unter Benutzung einer Quecksilberkathode, ausgeführt. Hierbei bildet sich am negativen Pol Kaliumamalgam, welches dann in besonderen Zersetzungszellen durch Wasser in H, KOH und Hg zerlegt wird, am positiven Pol gelangt das Chlor zur Entwickelung. Bei dem Glockenverfahren befindet sich die Anode unter einer, in der Chlorkaliumlösung hängenden, unten offenen Glocke, während die Kathode sich außerhalb der letzteren befindet. Das an der Kathode entstehende Kaliumhydroxyd sinkt hierbei in dem äußeren Gefäße zu Boden, während das Chlor aus der Glocke entweicht.

Die Chlorgewinnung nach Deacon geschieht durch Überleiten von Chlorwasserstoff und Luft über Ziegelsteine, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt und auf 370 bis 400° erhitzt sind:

$$2HCl + O = H^2O + 2Cl.$$

Das als Kontaktsubstanz angewendete Kupfersulfat bleibt bei diesem Prozeß anscheinend unverändert, da es dabei stets regeneriert [1]) wird, und

---

[1]) Nach Wislicenus wird das Kupfersulfat: $CuSO^4 + H^2O$ oder $Cu{<}^{OH}_{O.SO^3H}$, hierbei zunächst in Chlorkupfersulfat: $Cu{<}^{Cl}_{O.SO^3H}$, verwandelt, welches alsdann bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$2\,Cu{<}^{Cl}_{O.SO^3H} = 2Cl + \begin{matrix} CuO.SO^3H \\ | \\ CuO.SO^3H \end{matrix}$$

daher lange Zeit zu diesem Zweck verwendet werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Chlor ist natürlich durch den Stickstoff der Luft verdünnt.

Ähnlich wie auf Chlorwasserstoff wirkt der Sauerstoff der Luft auch auf wasserfreies Chlormagnesium: $MgCl^2$, ein; letzteres geht infolgedessen beim Erhitzen auf etwa 1000° im Luftstrom, unter Entwickelung von Chlor, im wesentlichen in Magnesiumoxyd: MgO, über (Weldon-Pechiney):

$$MgCl^2 + O = MgO + 2\,Cl.$$

Von den zahlreichen Verfahren, welche außer den obigen zur technischen Gewinnung von Chlor empfohlen sind, mag noch das von S. de Wilde und A. Reychler Erwähnung finden. Hiernach wird ein Gemisch aus 1 Mol. Manganchlorür, 1 Mol. Chlormagnesium und 1 bis 2 Mol. Magnesiumsulfat zur Trockne gebracht, hierauf diese Masse zur dunkeln Rotglut erhitzt und das hierbei unter Entwickelung von Chlorwasserstoff gebildete Gemisch von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit: $Mg^3Mn^3O^8$, abwechselnd mit Chlorwasserstoffgas und trockener Luft behandelt:

$$3\,MgSO^4 + Mg^3Mn^3O^8 + 16\,HCl = 3\,MgSO^4 + 3\,MgCl^2 + 3\,MnCl^2 + 8\,H^2O + 4\,Cl$$
$$3\,MgSO^4 + 3\,MgCl^2 + 3\,MnCl^2 + 8\,O = 3\,MgSO^4 + Mg^3Mn^3O^8 + 12\,Cl.$$

Das für diese Operationen erforderliche Chlorwasserstoffgas wird entweder dem Sulfatofen (s. rohe Salzsäure) direkt entnommen, oder durch Behandeln von roher Salzsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in mit Koks gefüllten Bleitürmen dargestellt. Das Magnesiumsulfat kann in obiger Mischung auch durch andere schwer schmelzbare Substanzen ersetzt werden, die keine Einwirkung auf das Magnesiummanganit ausüben.

Soll das Chlor über einer Sperrflüssigkeit aufgefangen werden, so bedient man sich hierzu des warmen Wassers, da es in kaltem Wasser reichlich löslich ist und es andererseits sich mit Quecksilber verbindet. Will man das Gas vollkommen rein und trocken erhalten, so leitet man das durch Waschen mit Wasser gereinigte Chlor zunächst durch eine zweite, konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche und schließlich durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Bimssteinstückchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, gefüllt ist. Das auf diese Weise vollständig von Feuchtigkeit befreite Gas ist sodann durch ein rechtwinkelig gebogenes Rohr auf den Boden einer vollkommen trockenen Flasche zu leiten und die Entwickelung so lange fortzusetzen, bis die Luft durch das spezifisch schwerere, sich am Boden ansammelnde Chlor allmählich vollständig verdrängt ist, was sich an der Farbe des Flascheninhaltes leicht erkennen läßt.

Eigenschaften. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei normalem Druck ein grünlichgelbes Gas von erstickendem, selbst in sehr verdünntem Zustande die Atmungsorgane heftig angreifendem Geruch [1]. Durch Abkühlung auf — 40° oder bei + 15° durch einen

---

zerfällt. Letzteres Sulfat geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Chlorwasserstoff in Kupfer- und Chlorkupfersulfat über, die ihrerseits hierauf bei Zutritt von weiterem Chlorwasserstoff wieder obiges Sulfat liefern, mit welchem dann von neuem dieser Umwandlungsprozeß beginnen kann:

$$\begin{matrix} CuO.SO^3H \\ | \\ CuO.SO^3H \end{matrix} + HCl + O = Cu\begin{matrix} Cl \\ O.SO^3H \end{matrix} + Cu\begin{matrix} OH \\ O.SO^3H \end{matrix}$$

$$Cu\begin{matrix} Cl \\ O.SO^3H \end{matrix} + Cu\begin{matrix} OH \\ O.SO^3H \end{matrix} + HCl = 2\,Cl + H^2O + \begin{matrix} CuO.SO^3H \\ | \\ CuO.SO^3H \end{matrix}.$$

[1]) Beim Hantieren mit Chlor ist Vorsicht geboten! Man arbeite in einem gut ventilierten Abzuge und schütze Mund und Nase durch ein mit verdünntem

Druck von 6 Atm. läßt es sich zu einer grünlichgelben, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit verdichten, welche bei — 33,6° ein spezif. Gew. von 1,556, bei 14,5°C von 1,4278 (Wasser = 1) hat und bei — 33,6° siedet. Bei — 102°C erstarrt das Chlor zu einer gelben kristallinischen Masse. Das spezifische Gewicht des Chlorgases ist nach Bunsen gleich 2,45 (Luft = 1) oder 35,45 (H = 1). Bis zu einer Temperatur von 1200°C zeigt das Chlor die normale Dichte von 2,45, bei 1400°C verringert sich jedoch dieselbe auf 2,02, indem ein Teil der Chlormoleküle zu freien Chloratomen zerfällt. 1 Liter Chlorgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,2038 g; 1 g nimmt unter diesen Bedingungen mithin den Raum von 312 ccm ein. Das Chlor ist nicht brennbar.

In Wasser löst sich das Chlor je nach der Temperatur desselben in größerer oder geringerer Menge auf; so löst nach Schönfeld Wasser von

10°	2,585	Volume	Chlor
15°	2,368	„	„
20°	2,156	„	„
25°	1,950	„	„
30°	1,750	„	„

Das Chlor besitzt eine sehr große Verwandtschaft zu anderen Elementen; es wirkt daher auf fast alle Stoffe verändernd ein. Mit allen Elementen geht das Chlor Verbindungen ein; mit den meisten vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bisweilen sogar unter heftiger Licht- und Wärmeentwickelung (Phosphor, Zinn, Antimon). Nur mit Sauerstoff, Stickstoff, den Edelgasen und dem Kohlenstoff liefert es direkt keine Verbindung. Vollkommen trockenes Chlor zeigt eine wesentlich geringere Affinität als feuchtes.

Je nach der Menge des in den Chlorverbindungen, speziell den Chlormetallen, enthaltenen Chlors bezeichnet man dieselben als Chlorüre oder Chloride, oder als Einfach- oder Mehrfach-Chlorverbindungen. Die Darstellung der verschiedenen Chlorüre und Chloride kann sowohl durch direkte Vereinigung des Chlors mit den betreffenden Elementen, als auch durch Lösen der Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder der Carbonate in Salzsäure geschehen. Unlösliche Chlorverbindungen erhält man als Niederschläge, wenn zu der Lösung eines Salzes des mit Chlor zu verbindenden Metalles Salzsäure oder eine lösliche Chlorverbindung zugefügt wird.

Eine besonders starke Affinität besitzt das Chlor zum Wasserstoff, mit dem es, wenn es im freien Zustande damit gemischt wird, sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, im Sonnenlicht augenblicklich, und zwar unter heftiger Explosion, zu Chlorwasserstoff vereinigt. Diese Verwandtschaft ist so groß, daß das Chlor den Wasserstoff auch aus dessen Verbindungen abscheidet, um sich damit zu vereinigen. Diese

Alkohol angefeuchtetes Tuch. Auch Tabakrauchen und Genuß kleiner Mengen [illegible] verdünnten Alkohols gewähren in gewissem Umfange Schutz.

Einwirkung vollzieht sich bei einfachen Wasserstoffverbindungen in der Weise, daß der Wasserstoff dem betreffenden Stoffe unter Bildung von Chlorwasserstoff entzogen und das damit verbundene Element infolgedessen frei gemacht wird; z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff:

$$H^2S + 2\,Cl = S + 2\,HCl,$$

ferner bei der Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl und andere Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen; in letzterem Falle findet sofort Entzündung unter Bildung schwarzer Kohlenstoffwolken statt.

Infolge der großen Verwandtschaft, welche das Chlor zum Wasserstoff besitzt, wird auch der Sauerstoff aus mancher seiner Verbindungen durch Chlor in Freiheit gesetzt, um dann seinerseits oxydierend zu wirken; z. B. aus dem Wasser, und zwar im Sonnenlicht, bei höherer Temperatur und besonders bei Gegenwart leicht oxydierbarer, sowohl organischer als auch anorganischer Substanzen:

$$H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$$

Das Chlor wird hierdurch, indem es aus dem Wasser Sauerstoff frei macht, indirekt zu einem **kräftigen Oxydationsmittel**. Auf diese Eigenschaft ist die **bleichende** Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser ausübt, sowie die Zerstörung von Miasmen und Ansteckungsstoffen und die dadurch bedingte Anwendung des Chlors als vortreffliches **Desinfektionsmittel** zurückzuführen.

Viele, besonders organische Verbindungen werden unter Umständen durch Chlor auch in der Weise verändert, daß denselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff entzogen werden, welche als Chlorwasserstoff austreten, während an ihrer Stelle eine gleiche Anzahl von Chloratomen eintritt. Einen derartigen Prozeß bezeichnet man als **Substitution**, die entstandene Verbindung als ein **Substitutionsprodukt** der früheren:

CH^4	+	$2\,Cl$	=	CH^3Cl	+	HCl
Methan		Chlor		Chlormethan		Chlorwasserstoff.

Derartige Substitutionen von Chlor finden auch bei dem Bleichen von Geweben usw. durch Chlor in dem Falle statt, wenn letzteres nicht in genügender Verdünnung oder nicht mit ausreichender Vorsicht angewendet wird. Es tritt dann Chlor in das Molekül des zu bleichenden Stoffes substituierend, d. h. Wasserstoff ersetzend, ein und bewirkt, da es nicht durch einfaches Waschen wieder entfernt werden kann, bei der Aufbewahrung jenes Stoffes eine allmähliche Zerstörung des Gewebes, indem sich eine Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff vollzieht.

Über das Verhalten des Chlors gegen die Hydroxyde der Alkalimetalle s. S. 260, gegen deren Carbonate s. unter Natriumhypochlorit.

Erkennung. Das freie Chlor läßt sich leicht durch seine Farbe, den erstickenden Geruch, sowie die bleichende Wirkung erkennen, die

es auf organische Farbstoffe ausübt. Kleine Mengen von freiem Chlor können durch ein mit Jodkaliumstärkekleister getränktes Papier, welches in das zu untersuchende Gas oder in die zu prüfende Flüssigkeit eingetaucht wird, erkannt werden. Jede Spur freien Chlors macht eine entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium frei, welches seinerseits sich durch Blaufärbung der Stärke (Jodstärke) bemerkbar macht:

KJ	+	Cl	=	KCl	+	J
Jodkalium		Chlor		Chlorkalium		Jod.

Ein Überschuß von Chlor zerstört die blaue Jodstärke wieder. Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Ozon usw. verursachen eine gleiche Reaktion.

In Wasser, Salzsäure und anderen Flüssigkeiten ist freies Chlor auch daran zu erkennen, daß es Blattgold allmählich auflöst (s. Salzsäure). Auch durch das Verhalten gegen schweflige Säure, welche dadurch in Schwefelsäure verwandelt wird, kann freies Chlor erkannt werden. Selbstredend muß die dazu verwendete wässerige schweflige Säure absolut frei von Schwefelsäure, also frisch bereitet sein:

$$2\,Cl + 2\,H^2O + SO^2 = 2\,HCl + H^2SO^4.$$

Die Erkennung des gebundenen Chlors in der Chlorwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden Chlormetallen. Verbindungen, welche in wässeriger Lösung unter Bildung von Chlorionen: Cl′, elektrolytisch dissoziiert werden, geschieht in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat, welches damit einen weißen, käsigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber liefert:

HCl	+	$AgNO^3$	=	AgCl	+	HNO^3
Chlorwasserstoff		Silbernitrat		Chlorsilber		Salpetersäure.

Chlorverbindungen, die bei der elektrolytischen Dissoziation keine Chlorionen liefern, werden durch Silbernitrat nicht gefällt, z. B. Kaliumchlorat: $KClO^3$, welches beim Lösen in Wasser zu $K^{\cdot}$ und $ClO^{3\prime}$ ionisiert wird. Ähnliches gilt von den organischen Chlorverbindungen. Der Niederschlag von Chlorsilber löst sich leicht in Ammoniak, Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung, in letzterer jedoch nur dann, wenn er zuvor genügend durch Auswaschen von freier Säure befreit ist. Mercuronitratlösung gibt mit löslichen Chlormetallen einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür, Calomel: Hg^2Cl^2, welcher unlöslich in verdünnten Säuren, löslich dagegen in Chlorwasser ist. In Wasser und Salpetersäure unlösliche Chlormetalle werden durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung oder durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in lösliches Chlornatrium verwandelt, z. B.:

$PbCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$PbCO^3$	+	2 NaCl
Chlorblei		Natriumcarbonat		Bleicarbonat		Chlornatrium.

Die Flüssigkeit — in letzterem Falle die mit Wasser aufgeweichte Schmelze — ist alsdann zu filtrieren; das Filtrat, mit Salpetersäure angesauert und mit Silbernitratlösung versetzt, liefert dann die charakteristische Fällung von Chlorsilber.

Brom- und Jodverbindungen werden, soweit dieselben Brom- bzw. Jodionen, Br', J', liefern, ebenfalls von Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, jedoch besitzen diese Niederschläge eine gelbe Farbe, auch ist das Bromsilber in Ammoniak weniger löslich als das Chlorsilber, das Jodsilber darin fast unlöslich.

Um Chlor neben Brom und vielleicht auch neben Jod in Haloidsalzen nachzuweisen, destilliert man die zu untersuchende, vollkommen trockene Substanz mit einer gleichen Menge Kaliumdichromat und der dreifachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Chlor bilden sich braunrote Dämpfe von Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, während Brom und Jod im freien Zustande abgeschieden werden (siehe Brom):

$$4\,NaCl + K^2Cr^2O^7 + 6\,H^2SO^4 = 4\,NaHSO^4 + 2\,KHSO^4 + 2\,CrO^2Cl^2 + 3\,H^2O.$$

Übersättigt man das Destillat mit Ammoniak, so liefern Brom und Jod farblose Lösungen von Brom- und Jodammonium, wogegen das Chromoxychlorid sich darin mit gelber Farbe zu Ammoniumchromat: $(NH^4)^2CrO^4$, löst, eine Färbung, welche auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion, infolge der Bildung von Ammoniumdichromat: $(NH^4)^2Cr^2O^7$, noch mehr hervortritt:

1) $CrO^2Cl^2 + 4\,NH^4.OH = 2\,NH^4Cl + (NH^4)^2CrO^4 + 2\,H^2O$

2) $2\,(NH^4)^2CrO^4 + 2\,C^2H^4O^2 = (NH^4)^2Cr^2O^7 + 2\,C^2H^3(NH^4)O^2 + H^2O.$

Der Nachweis von Chlor neben Brom oder neben Brom und Jod kann in den Haloidsalzen auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung derselben tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt, die Mischung nach jedesmaligem Zusatz umschüttelt und alsdann die bei weiterem Zusatz je auftretende Färbung des entstehenden Niederschlages beobachtet. Es wird hierbei zunächst gelbes Jodsilber, dann blaßgelbes Bromsilber und schließlich rein weißes Chlorsilber abgeschieden. Zum weiteren Nachweis des Chlors wasche man den durch überschüssiges Silbernitrat erhaltenen Gesamtniederschlag durch Dekantieren mit heißem, Salpetersäure enthaltendem Wasser so lange aus, bis in der klar abgegossenen Flüssigkeit durch Salzsäure keine Trübung mehr eintritt. Nachdem hierauf die überstehende Flüssigkeit von dem Niederschlag möglichst vollständig getrennt ist, schüttele man letzteren mit der 10 fachen Menge Ammoniumcarbonatlösung (1 : 10) eine Minute lang kräftig und versetze schließlich das klare Filtrat mit einem Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10). Bei Gegenwart von Chlorsilber tritt starke milchige Trübung ein, die sich allmählich zu käsigen Flocken vereinigt.

Nach Vortmann kann der Nachweis von Chlor neben Brom auch in folgender Weise geführt werden: Man dampfe 1 Tl. des Gemenges von Chlorid und Bromid mit 125 Tln. zwei- bis dreiprozentiger Essigsäure und einer zum Austreiben des Broms genügenden Menge Bleisuperoxyd im Wasserbade zur Trockne ein, wiederhole das Eindampfen zweimal, je mit der gleichen Menge Essigsäure derselben Konzentration, nehme hierauf den Verdampfungsrückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf, filtriere, wasche das Ungelöste mit heißem Wasser aus und prüfe das Filtrat mit Silbernitratlösung auf Chlor. Zum Nachweise von Chlor neben Brom und Jod dampfe man nach Vortmann das Gemenge der Halogenverbindungen zunächst zur Austreibung des Jods mehrere Male mit Mangansuperoxyd und fünfprozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade ein und behandle dann den Verdampfungsrückstand, zur Entfernung des Broms, mit Bleisuperoxyd und 2,5 prozentiger Essigsäure, wie oben erörtert ist.

Um **Chlor neben Jodmetallen** nachzuweisen, fällt man am besten die salpetersäurehaltige Lösung beider Verbindungen mit Silbernitratlösung im Überschuß, schüttelt den durch Dekantieren ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak und fügt zu der filtrierten ammoniakalischen Flüssigkeit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion, wodurch das gelöste Chlorsilber wieder als weißer, käsiger Niederschlag ausgeschieden wird. Das Jodsilber wird, wie schon erwähnt, von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst.

Fast alle Chlormetalle zerfallen bei dem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz und Chlorwasserstoff; mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, liefern sie freies Chlor, z. B.:

$$KCl + H^2SO^4 = KHSO^4 + HCl$$
$$2KCl + MnO^2 + 3H^2SO^4 = 2KHSO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + 2Cl.$$

Bringt man etwas von einem Chlormetall an eine Phosphorsalzperle, welcher man zuvor etwas Kupferoxyd zugesetzt hat, und erhitzt dann von neuem, so erscheint der Saum der Flamme blaugrün gefärbt von sich verflüchtigendem Chlorkupfer. Brom- und Jodmetalle verhalten sich ähnlich.

Über die Erkennung des Chlors in organischen Verbindungen siehe II. organ. Teil, über die quantitative Bestimmung des freien Chlors unter *Aqua chlori*, über die des gebundenen Chlors S. 159, sowie unter Silber.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des durch Silbernitrat fällbaren (s. S. 237) Chlors ist zu vermeiden, die mit Salpetersäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen oder einzudampfen, ehe man eine genügende Menge Silbernitratlösung zugefügt hat, da anderenfalls sich kleine Mengen von Chlorwasserstoff mit den Wasserdämpfen verflüchtigen können. Eine ähnliche Vorsicht ist bei dem Auflösen von in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen in Salpetersäure zu beobachten. Die quantitative Bestimmung des Chlors in Substanzen, die in Wasser und Salpetersäure unlöslich sind, ist entsprechend der qualitativen Prüfung auszuführen. So sind z. B. Quecksilberchlorür und Chlorblei zuvor mit reiner Natriumcarbonatlösung zu digerieren, Chlorsilber ist mit der drei- bis vierfachen Menge Natriumcarbonats im Porzellantiegel zu schmelzen oder mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure in metallisches Silber und Chlorwasserstoff überzuführen. In Lösungen von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid sind die Metalle, vor der Fällung des Chlors mit Silbernitrat, durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, aus dem Filtrat sodann das Schwefelwasserstoffgas ohne Erwärmung durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid und die letzte Spur desselben durch Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung und Abfiltrieren des etwa ausgeschiedenen Schwefelkupfers zu beseitigen.

Anwendung. Das Chlor, welches neuerdings, durch Kälte und Druck verflüssigt, ähnlich dem Kohlensäureanhydrid, in Stahlflaschen in den Handel kommt, findet eine ausgedehnte Verwendung zur Darstellung von Chlorkalk und von zahlreichen anorganischen und organischen Präparaten. Es dient ferner zum Bleichen von Farbstoffen und zum Desinfizieren. Zu medizinischen Zwecken findet das Chlor hauptsächlich in Gestalt einer wässerigen Lösung, des sogenannten **Chlorwassers**, *Aqua chlori*, *Liquor chlori*, *Chlorum solutum*, *Aqua oxymuriatica*, Verwendung.

Chlorwasser.

Zur Bereitung des Chlorwassers wird das nach einer der vorstehend beschriebenen Methoden — am geeignetsten aus Braunstein und Salzsäure, oder aus Kaliumdichromat und Salzsäure, oder zur Gewinnung kleinerer

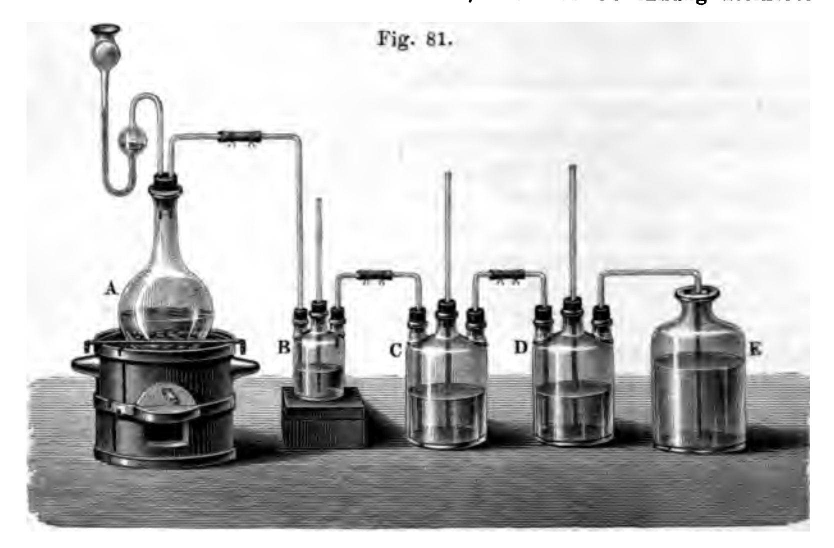


Fig. 81.

Mengen aus Chlorkalk und Salzsäure (s. S. 230 u. f.) — dargestellte und durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitete Chlor in möglichst luftfreies, destilliertes Wasser von 10 bis 15°, welches eine leicht verschließbare Flasche ²/₃ anfüllt, eingeleitet.

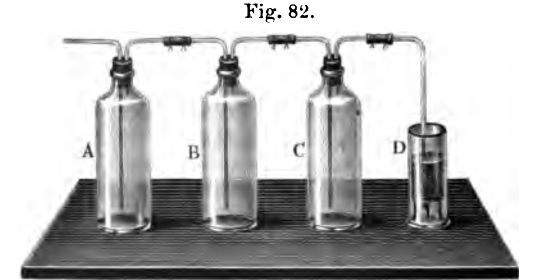


Fig. 82.

Sobald der über der Flüssigkeit befindliche Raum eine intensiv gelbgrüne Farbe von gasförmigem Chlor angenommen hat, wird die Einleitungsflasche gegen eine andere, in gleicher Weise gefüllte vertauscht und in diese Chlor eingeleitet, während man in der ersteren Flasche durch Umschütteln eine Absorption des über der Flüssigkeit befindlichen gasförmigen Chlors bewirkt. Sollte die Farbe des so erzielten Chlorwassers noch keine genügende Sättigung anzeigen, so ist von neuem Chlor einzuleiten und dies unter zeitweiligem Umschütteln, nach jedesmaligem Wechsel der Einleitungsflasche, so lange fortzusetzen, als sich noch eine Absorption bemerkbar macht.

Diese einfache Art des zur Chlorwasserdarstellung erforderlichen Apparates läßt sich noch dadurch vervollständigen, daß man zwischen die Waschflasche *B* (Fig. 81) und die Einleitungsflasche *E* eine Reihe dreihalsiger Flaschen (Woulffsche Flaschen), welche zu ³/₄ mit destilliertem Wasser gefüllt sind, oder eine Reihe ebenso gefüllter, mit doppelt durchbohrten Stopfen versehener Flaschen (Fig. 82) einschaltet und dann dieses in jenen

Flaschen erhaltene gesättigte Chlorwasser mit dem in der letzten Flasche *E* befindlichen, weniger gesättigten mischt. In die letzte Flasche *E* kann man auch, um nicht von dem entweichenden Chlor belästigt zu werden, Natronlauge bringen.

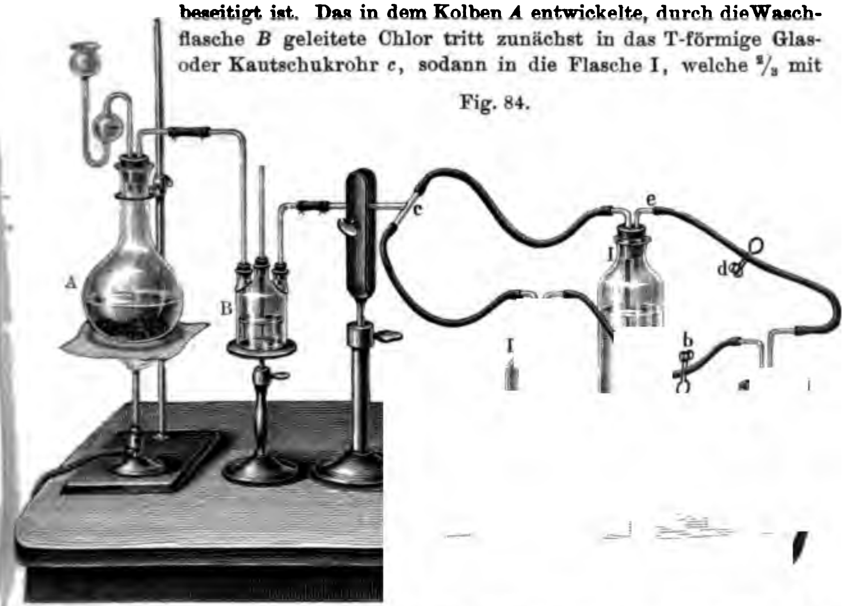
Auch durch Einleiten des entwickelten Chlorgases in eine umgekehrte Retorte, welche mit destilliertem Wasser gefüllt ist (Fig. 83), läßt sich, wenn auch weniger zweckmäßig, Chlorwasser bereiten. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, daß das Wasser aus dem Retortenhalse ausfließen will, schüttelt man die Flüssigkeit um und bewirkt so die Absorption des Chlors. Da man jedoch bei dieser Bereitungsweise warten muß, bis das sich entwickelnde Chlor möglichst alle Luft aus dem Apparat verdrängt hat, und erst dann mit dem Einleiten beginnen kann, so pflegt hierbei das entweichende Chlor, ebenso wie das zeitweise aus dem Retortenhalse ausfließende, teilweise mit Chlor gesättigte Wasser den Arbeitenden sehr zu belästigen.

Fig. 83.



Fig. 84 zeigt einen Apparat, bei welchem die Belästigung durch entweichendes Chlor auf ein Minimum beschränkt, wenn nicht vollständig beseitigt ist. Das in dem Kolben *A* entwickelte, durch die Waschflasche *B* geleitete Chlor tritt zunächst in das T-förmige Glas- oder Kautschukrohr *c*, sodann in die Flasche I, welche ²/₃ mit destilliertem Wasser gefüllt ist, und wird hier absorbiert — der Quetschhahn *b* ist vorher zu schließen. — Das nicht absorbierte Gas entweicht durch das Rohr *e* und wird von der in dem Gefäß III befindlichen Natronlauge aufgenommen. Sobald der über der Flüssigkeit in Flasche I befindliche Raum eine grüne Farbe angenommen hat, wird zunächst der Quetschhahn *b* geöffnet, sodann *d* geschlossen und so das Gas durch die Flasche II geleitet. Die langen

Fig. 84.



Verbindungsschläuche gestatten ein Umschütteln der Flaschen I und II, ohne daß es erforderlich ist, dieselben abzunehmen; die Absorption des über der Flüssigkeit angesammelten gasförmigen Chlors kann daher leicht durch Umschütteln bewirkt werden. Ist die Flasche II in gleicher Weise mit Chlor teilweise gesättigt, so ist nur der Hahn *d* zu öffnen, *b* zu schließen, um von neuem durch die Flasche I den Chlorstrom hindurchzuleiten. Auf diese Weise läßt sich leicht ohne jede Belästigung durch abwechselndes Öffnen und Schließen der Hähne und Schütteln der jedesmal außer Tätigkeit gesetzten Flasche eine vollständige Sättigung des Wassers herbeiführen. Die Größe der Flaschen I und II ist nach der Menge des zu bereitenden Chlorwassers zu wählen, eventuell sind sie nach der Sättigung durch gleich große, an die betreffenden Stopfen passende neue Flaschen zu ersetzen. Die Kautschukschläuche und das T-förmige, durch Glasröhren damit verbundene Kautschukrohr *c* sind nach dem Gebrauch zur besseren Konservierung einige Zeit in verdünnten Salmiakgeist oder in eine Lösung von Natriumthiosulfat zu legen. Die Flaschen I und II lassen sich auch bequem durch Drechselsche Waschflaschen (Fig. 85) ersetzen, welche die doppelt durchbohrten Stopfen überflüssig machen.

Fig. 85.



Soll der Chlorentwickelungsapparat außer Tätigkeit gesetzt werden, so ist, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern, vor der Entfernung des Feuers unter dem Entwickelungskolben die zwischen diesem und der Waschflasche befindliche Kautschukverbindung zu öffnen.

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Chlorwasser ist nach entsprechender Verdünnung, unter möglichstem Schutz der Atmungsorgane, in mit Glasstopfen verschließbare Flaschen zu füllen und an einem kühlen dunkeln Orte aufzubewahren. Bei der Verdünnung des Chlorwassers hat man der bei der Aufbewahrung desselben sich vollziehenden teilweisen Zersetzung dadurch Rechnung zu tragen, daß man ihm von Anfang an einen etwas größeren Gehalt an freiem Chlor gibt, als die *Pharm. germ. Ed. IV* vorschreibt (0,4 bis 0,5 Proz.). Ein vollkommen gesättigtes Chlorwasser kann, um es auf einen Gehalt von 0,4 Proz. zu bringen, nahezu mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt werden.

Das Chlorwasser besitzt den Geruch, die Farbe und die Eigenschaften des freien Chlors. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, erleidet es eine Zersetzung, indem Chlorwasserstoff entsteht und Sauerstoff frei wird:

$$H^2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

Wird das Chlorwasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird neben Chlorwasserstoff und Sauerstoff auch Chlorsäure: $HClO^3$, gebildet:

$$5H^2O + 10Cl = HClO^3 + 9HCl + 2O.$$

Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf einige Grad über 0° ab oder leitet man Chlor in Wasser von dieser Temperatur, so scheidet sich ein blaßgelber, fester, kristallinischer, unter Umständen auch kleine Oktaeder oder Blättchen bildender Körper, nach **Faraday** von der

Zusammensetzung $2 Cl + 10 H^2O$[1]), das **Chlorhydrat**, ab, welches bei + 9,6° C bereits wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Bewahrt man dagegen das bei niedriger Temperatur zwischen Fließpapier gepreßte Chlorhydrat in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so zeigt es infolge des höheren Druckes eine größere Beständigkeit, indem es erst bei + 38° zerfällt[2]). Es entstehen bei dieser Temperatur zwei Schichten, wovon die untere aus flüssigem Chlor, welches durch seinen eigenen Druck kondensiert worden ist, die obere aus gesättigtem Chlorwasser besteht. Um bei der Darstellung des Chlorwassers die Bildung dieses, die Leitungsröhren leicht verstopfenden Chlorhydrats zu verhindern, erhält man am geeignetsten das absorbierende Wasser auf einer Temperatur von + 10°.

Prüfung. Das *Aqua chlorata* der *Pharm. germ. Ed. IV* ist keine gesättigte Lösung von Chlor in Wasser; dasselbe soll 0,4 bis 0,5 Proz. freien Chlors enthalten. Die gute Beschaffenheit des Chlorwassers ergibt sich außer durch die Farbe und den erstickenden Geruch noch durch folgendes Verhalten:

1. **Salzsäure:** 10,0 g des zu prüfenden Chlorwassers werden in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß mit 2 g reinen Quecksilbers geschüttelt, bis ein Chlorgeruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit filtriert und mit empfindlichem blauen Lackmuspapier geprüft — es darf sich nur eine schwache Rötung zeigen —.

Ein längere Zeit aufbewahrtes Chlorwasser wird hierbei stets eine mehr oder minder starke saure Reaktion zeigen; diese Prüfungsmethode beruht darauf, daß das freie Chlor von dem überschüssigen Quecksilber als Quecksilberchlorür: $Hg^2 Cl^2$, gebunden, die allmählich bei der Aufbewahrung gebildete Salzsäure dagegen nicht verändert wird:

$$2 Hg + 2 Cl = Hg^2 Cl^2.$$

2. **Gehalt an freiem Chlor.** Die wichtigste Prüfung des Chlorwassers besteht in der Ermittelung seines Gehalts an freiem Chlor. Dieselbe kann in einfacher Weise mittels nachstehender maßanalytischer Methoden zur Ausführung gelangen.

Maßanalytische Bestimmungsmethoden des Chlorgehalts.

I. Eine sehr bequeme, besonders für pharmazeutische Zwecke geeignete Bestimmungsmethode beruht auf dem Verhalten des Chlors zu Jodkalium, welches hierdurch in Chlorkalium und freies Jod verwandelt wird, und der quantitativen Ermittelung des auf diese Weise abgeschiedenen Jods durch eine Lösung von Natriumthiosulfat, deren Gehalt bekannt ist (Wagner):

---

[1]) Nach Roozeboom: $Cl^2 + 8 H^2O$; nach de Forcrand: $Cl^2 + 7 H^2O$; nach Villard: $Cl^2 + 6 H^2O$.

[2]) Für die Existenz des Chlorhydrats ist für jede Temperatur ein bestimmter Druck erforderlich; wird derselbe erhöht, so steigt die Temperatur, bei der das Chlorhydrat noch beständig ist, und umgekehrt. Das aus zwei Stoffen bestehende dreiphasige System Chlor, Wasser, Chlorhydrat besitzt nach der Phasenregel (s. S. 141) nur eine Freiheit ($F = 2 + 2 - 3$), das aus denselben zwei Stoffen bestehende vierphasige System Chlor, Wasser, Chlorhydrat, Eis dagegen keine Freiheit ($F = 2 + 2 - 4$). Ein solches System ist nur bei — 0,24° und 244 mm Druck existenzfähig.

a) $2\,KJ + 2\,Cl = 2\,KCl + 2\,J$

Jodkalium, Chlor (71), Chlorkalium, Jod (254)

b) $2\,J + 2\,(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O) = 10\,H^2O + Na^2S^4O^6 + 2\,NaJ$

Jod (254), Natriumthiosulfat (496), Natriumtetrathionat, Jodnatrium.

Zu dieser Bestimmung ist nur eine Normallösung, und zwar eine $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung[1]) erforderlich.

Nach vorstehenden Gleichungen entsprechen:

$$496 \text{ Tle. } [Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O] = 254 \text{ Tln. } J = 71 \text{ Tln. } Cl$$
$$248 \;\;„\;\;\;„\;\;\;„ = 127 \;„\; J = 35{,}5 \;„\; Cl$$
$$24{,}8\,g \;\;„\;\;\;„ = 12{,}7\,g\; J = 3{,}55\,g\; Cl,$$

mithin

$$1000 \text{ ccm } ^1/_{10}\text{-Norm.-}Na^2S^2O^3\text{-Lösung} = 24{,}8\,g\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O] = 3{,}55\,g\,Cl$$
$$1 \text{ ccm} \;\;„\;\;„\;\;„ = 0{,}003\,55\,g\,Cl.$$

1 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht somit 0,00355 g Chlor, man hat daher mit dieser Zahl nur die Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, die zur Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlich war, zu multiplizieren, um zu wissen, wieviel Chlor in dem angewandten Chlorwasser enthalten ist.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: 25 g des zu prüfenden Chlorwassers werden in einen Kolben oder eine Kochflasche (Fig. 63), worin sich eine Lösung von 1 g Jodkalium in einer entsprechenden Wassermenge befindet, durch Wägung gebracht, die Mischung sofort umgeschüttelt und zu derselben unter Umschwenken aus einer Bürette so viel $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, bis die ursprüngliche braune Farbe in Blaßgelb übergegangen ist. Sodann fügt man der Flüssigkeit etwas verdünnte Stärkelösung hinzu und läßt dann noch tropfenweise Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung der Mischung zufließen. Die Zahl der so verbrauchten Cubikcentimeter, mit 0,00355 multipliziert, ergibt die Menge des in den 25 g Chlorwasser enthalten gewesenen Chlors.

Die *Pharm. germ. Ed. IV* verlangt, daß 25 g Chlorwasser unter obigen Bedingungen 28,2 bis 35,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration erfordern. Es würde dies einem Gehalt von $[28{,}2 \times 0{,}003\,55] \times 4 = 0{,}4044$ bzw. $[35{,}3 \times 0{,}003\,55] \times 4 = 0{,}5012$ Proz. freien Chlors entsprechen.

II. Eine zweite Methode der maßanalytischen Bestimmung des Chlors beruht auf der Umwandlung der arsenigen Säure durch Chlor oder durch Hypochlorit in Arsensäure und einer Rücktitration der im Überschuß zugesetzten arsenigen Säure durch Jodlösung (Gay-Lussac, Penot). An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1. Eine Lösung von 4,95 g aus Salzsäure umkristallisierten, chemisch reinen, bei 100° getrockneten Arsenigsäureanhydrids: As^2O^3, zu 1000 ccm. Zur Herstellung dieser Lösung wird das Arsenigsäureanhydrid in eine Kochflasche gebracht, 20 bis 25 g reinen Natriumbicarbonats und etwa 100 ccm Wasser zugefügt, die Lösung durch Erwärmen bewirkt und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1000 ccm verdünnt.

2. Eine $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (s. dort), 12,7 g Jod: 1000 ccm enthaltend.

Aus nachstehenden Gleichungen geht hervor, daß 1 ccm arsenige Säurelösung 1 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht:

[1]) Über die Einstellung, die Kontrolle und die Aufbewahrung der Natriumthiosulfatlösung s. dort.

As^2O^3	+	4 Cl	+	$2\,H^2O$	=	As^2O^5	+	4 HCl
Arsenigsäureanh.		Chlor				Arsensäureanh.		Chlorwasserst.
(198)		(142)						
4,95		3,55						

As^2O^3	+	4 J	+	$2\,H^2O$	=	As^2O^5	+	4 HJ
Arsenigsäureanh.		Jod				Arsensäureanh.		Jodwasserst.
(198)		(508)						
4,95		12,7						

4,95 g As^2O^3 = 3,55 g Cl = 12,7 g J

1000 ccm As^2O^3-Lösung = 3,55 g Cl = 1000 ccm J-Lösung

1 „ „ = 0,00355 g Cl = 1 „ „

Zur Ausführung der Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche gebracht, welche eine Lösung von 1 bis 2 g Natriumbicarbonat in einer genügenden Wassermenge enthält, und hierzu von der in einer Bürette befindlichen arsenigen Säurelösung cubikcentimeterweise so viel zugesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen mit einem Tropfen Jodkaliumstärkekleister, der sich auf einem weißen Untergrunde befindet, zusammengebracht, keine Blaufärbung mehr verursacht. Letztere wird so lange zu beobachten sein, als noch nicht genügend arsenige Säurelösung zugefügt ist, also noch überschüssig vorhandenes Chlor eine Ausscheidung von Jod und die dadurch bedingte Bildung blauer Jodstärke bewirkt. Hat man nach jedem zugesetzten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung einen Tropfen mittels eines Glasstabes herausgenommen und in der angegebenen Weise geprüft, so ist der etwaige Überschuß davon so gering, daß er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, mithin nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter As^2O^3-Lösung mit 0,00355 zu multiplizieren ist, um die in den angewendeten 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlormenge zu ermitteln. Angenommen, es seien bei einem Versuche verbraucht 30 ccm arseniger Säurelösung, so enthielten jene 25 g Chlorwasser 30 × 0,00355 = 0,1065 g Chlor, 100 g davon also 0,4260 g Chlor.

Wollte man den Gehalt an Chlor ganz genau finden, so würde der geringe Überschuß an arseniger Säurelösung durch obige Jodlösung leicht auf die Weise zu ermitteln sein, daß man der Mischung zunächst etwas zerriebenes reines Natriumbicarbonat, hierauf etwas verdünnte Stärkelösung und dann aus einer Gay-Lussacschen Bürette tropfenweise von obiger Jodlösung bis zur bleibenden schwachen Blaufärbung zusetzte. Da, wie vorstehend erörtert, 1 ccm Jodlösung gleich 1 ccm arseniger Säurelösung ist, so hat man die Zahl der hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung nur von der zuvor zugesetzten Anzahl Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abzuziehen und dann die Differenz mit 0,00355 zu multiplizieren. Angenommen, es wären zur Rücktitration der überschüssig zugesetzten arsenigen Säurelösung 0,6 ccm Jodlösung erforderlich gewesen, so würden in Wirklichkeit durch das vorhanden gewesene Chlor nur 30 — 0,6 = 29,4 ccm arseniger Säurelösung oxydiert worden sein, also jene 25 g des geprüften Chlorwassers 29,4 × 0,00355 = 0,10437 g Chlor oder 100 g 0,41748 g Chlor enthalten haben.

III. Eine dritte, in der Praxis jedoch weniger angewendete maßanalytische Bestimmungsmethode des freien Chlors beruht auf der Oxydation des Ferrosulfats durch Chlor zu Ferrisulfat und der Rücktitration des unverändert gebliebenen Ferrosulfats durch Kaliumpermanganat (Graham, Otto):

a)	$2(FeSO^4 + 7H^2O)$	+ H^2SO^4	+ 2 Cl	=	2 HCl	+	$Fe^2(SO^4)^3$	+	$14\,H^2O$
	Ferrosulfat	Schwefels.			Chlorwasserst.		Ferrisulfat		Wasser
	(555,8)		(71)						



b) $10(FeSO^4 + 7H^2O)$ + $2KMnO^4$ + $8H^2SO^4$ = $5[Fe^2(SO^4)^3]$
Ferrosulfat (2779) Kaliumpermangan. (316,2) Schwefels. Ferrisulfat

+ $2MnSO^4$ + K^2SO^4 + $78H^2O$
Mangansulfat Kaliumsulfat Wasser

Fügt man zu einer abgewogenen Menge Chlorwasser eine ebenfalls genau gewogene, jedoch im Überschuß bleibende Menge von Ferrosulfat, so wird ein dem vorhandenen Chlor entsprechender Teil davon oxydiert werden, der Überschuß dagegen unverändert bleiben und durch eine ihrem Wirkungswert nach bekannte Lösung von Kaliumpermanganat ermittelt werden können. Aus der Differenz zwischen der überhaupt zugefügten Eisensalzmenge und dem durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelten Überschuß des Eisensalzes läßt sich dann die vorhanden gewesene Chlormenge berechnen.

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche gebracht, welche eine Lösung von 2,5 g reinen, möglichst oxydfreien Ferrosulfats (*Ferrum sulfuricum alcoholisatum*) in einer entsprechenden, mit 1 bis 2 g reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzten Menge Wassers enthält; das Gemisch wird einige Zeit geschüttelt und dann zu demselben, nachdem es in einem Becherglas mit der fünf- bis zehnfachen Menge destillierten Wassers verdünnt worden ist, aus einer Gay-Lussacschen Bürette so viel der zuvor eingestellten Chamäleonlösung (s. Chamäleonlösung) unter Umrühren zugefügt, daß eine bleibende Rosafärbung eintritt.

Aus der verbrauchten Menge Chamäleonlösung läßt sich der Überschuß an $[FeSO^4 + 7H^2O]$ berechnen; dieser, von den angewendeten 2,5 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$ abgezogen, ergibt die Menge Eisensalz, welche durch das in jenen 25 g Chlorwasser enthalten gewesene Chlor oxydiert worden ist; letzteres kann alsdann leicht nach Gleichung a) daraus berechnet werden.

Angenommen, es seien zur Rücktitration an Chamäleonlösung verbraucht worden 50 ccm und es entsprächen dieselben gemäß der vorhergegangenen Einstellung 1,544 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$, so müssen diese 1,544 g den Überschuß an $[FeSO^4 + 7H^2O]$ ausdrücken, so daß in Wirklichkeit von den angewendeten 2,5 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$ nur $2,5 - 1,544 = 0,956$ g durch das in den 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlor oxydiert sind.

Nach der Gleichung a) oxydieren aber 71 Tle. Chlor 555,8 Tle. Ferrosulfat, es werden also jene 0,956 g dieses Salzes von 0,122 g Chlor oxydiert sein, d. h. jene 25 g angewendeten Chlorwassers enthielten 0,122 g Chlor, 100 g also 0,488 g oder 0,488 Proz.

$$555,8 : 71 = 0,956 : x; \quad x = 0,122.$$

Wasserstoffverbindungen des Chlors.

Das Chlor liefert mit dem Wasserstoff nur eine Verbindung, den Chlorwasserstoff: HCl.

Chlorwasserstoff: HCl.

Molekulargewicht: 36,5. *(36,18 H = 1; 36,46 O = 16.)*
(In 100 Tln., Cl: 97,23; H: 2,77.)

Geschichtliches. Obschon die Salzsäure, gemischt mit Salpetersäure, als Königswasser schon von den arabischen Alchimisten angewendet wurde, so war sie in reiner Gestalt doch ihnen unbekannt. Als solche wurde sie zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, und zwar durch

Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol bereitet und als *Aqua caustica*, später als *Spiritus salis acidus* bezeichnet. Aus Kochsalz und Schwefelsäure gewann sie zuerst Glauber (1604 bis 1668) in der Mitte des 17. Jahrhunderts: *Spiritus fumans Glauberi*. Priestley stellte den Chlorwasserstoff 1772 in reinem, gasförmigem Zustande dar. Der Name *Acidum muriaticum* wurde von Lavoisier, welcher den Chlorwasserstoff für sauerstoffhaltig hielt, von *Muria*: Kochsalz, abgeleitet. Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs stellten die Untersuchungen von Davy, Gay-Lussac und Thénard (1810) endgültig fest.

Vorkommen. Der Chlorwasserstoff findet sich frei im Magensaft (0,1 bis 0,2 Proz.), sowie in vulkanischen Gasen und in einigen südamerikanischen Flüssen, die ihren Ursprung in vulkanischen Gegenden haben — Rio vinagre (0,12 Proz.); Sungi Paït (Java) —.

Bildung. Chlorwasserstoff entsteht durch direkte Vereinigung seiner Bestandteile, wenn dieselben in Gasform zu gleichen Volumen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht, ohne daß eine Verminderung des Gasvolums eintritt, und zwar langsam im zerstreuten Tageslicht, schnell, unter Explosion, im Sonnen- oder Magnesiumlicht. 1 Vol. Wasserstoff verbindet sich dabei mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff entsteht ferner, wie bereits früher erwähnt, bei Einwirkung von Chlor auf Wasser im Lichte, sowie bei Einwirkung desselben auf viele wasserstoffhaltige Verbindungen. Die gebräuchlichste Methode der Darstellung des Chlorwasserstoffs beruht auf der Zerlegung eines Chlormetalls, gewöhnlich des Chlornatriums, mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei neben Chlorwasserstoff je nach der Temperatur saures oder neutrales Natriumsulfat gebildet wird (s. rohe und reine Salzsäure).

Um Chlorwasserstoffgas im trockenen Zustande aufzufangen, leitet man dasselbe durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und fängt es alsdann über Quecksilber auf, oder leitet es so lange auf den Boden einer trockenen Flasche, bis sich dieselbe ganz damit angefüllt hat.

Kleinere Mengen von Chlorwasserstoff lassen sich auch in der Weise entwickeln, daß man zu roher, in einem Kolben befindlicher Salzsäure aus einem Scheidetrichter langsam konzentrierte Schwefelsäure zufließen läßt.

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft Nebel bildendes, sauer reagierendes, nicht brennbares Gas von 1,26 spezif. Gew. (Luft = 1) oder 18,09 (H = 1). Dasselbe ist coërcibel; es verwandelt sich bei + 10° unter einem Druck von 40 Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit. Auch durch Abkühlung auf — 102° C kann das Chlorwasserstoffgas in eine farblose Flüssigkeit verwandelt werden, die bei — 115,7° C zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt; letztere beginnt bei — 112,5° C wieder zu schmelzen. 1 Liter Chlorwasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,628 48 g. Wasser löst den Chlorwasserstoff reichlich auf zu einer farblosen, stark sauren Flüssigkeit, welche als Salzsäure bezeichnet wird. 1 Vol. Wasser von 0° löst 505 Vol., von 15° 450 Vol. Chlorwasserstoff. 1 g Wasser von 0° löst 0,825 g HCl, von 10° C

0,722 g HCl. Eine solche bei 15° gesättigte Lösung ist eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,2 spezif. Gew. und einem Gehalt von 40 Proz. Chlorwasserstoff ($HCl + 3H^2O$). Der Chlorwasserstoff trägt den Charakter einer starken einbasischen Säure, da er bei Gegenwart von Wasser stark zu den farblosen Ionen Cl' und H˙ dissoziiert wird.

Ein festes, kristallisierbares, bei —18° schmelzendes Hydrat, $HCl + 2H^2O$, erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Salzsäure bei —22°. Unterwirft man starke Salzsäure der Destillation, so entweicht zunächst Chlorwasserstoff, und es bleibt eine schwächere Säure zurück, wogegen eine verdünntere Salzsäure — unter 20 Proz. HCl — zunächst Wasser abgibt und infolgedessen stärker wird. In beiden Fällen bleibt zuletzt eine konstant und ohne Zersetzung bei 110° siedende Säure zurück vom spezif. Gew. 1,104, entsprechend 20,17 Proz. HCl: $HCl + 8H^2O$.

Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt die starke wässerige Salzsäure in gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, wovon sich ersteres am positiven, letzterer am negativen Pol abscheidet.

Sowohl das Chlorwasserstoffgas, als auch die wässerige Salzsäure wirken lösend auf viele Metalle ein, und zwar unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Chlormetallen, z. B.:

Zn	+	2 HCl	=	$ZnCl^2$	+	2 H
Zink				Chlorzink		Wasserstoff.

Von Salzsäure werden die edlen Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Platin usw., nicht gelöst. Oxyde und Hydroxyde werden durch Salzsäure unter Bildung von Wasser, Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Chlorverbindungen verwandelt, z. B.:

CuO	+	2 HCl	=	$CuCl^2$	+	H^2O
Kupferoxyd				Kupferchlorid		Wasser
KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd				Chlorkalium		Wasser
FeS	+	2 HCl	=	$FeCl^2$	+	H^2S
Schwefeleisen				Eisenchlorür		Schwefelwasserst.

Die Superoxyde der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle geben mit Salzsäure Chlormetall und Wasserstoffsuperoxyd, die der Schwermetalle Chlormetall, Wasser und freies Chlor:

BaO^2	+	2 HCl	=	$BaCl^2$	+	H^2O^2		
Baryumsuperoxyd				Chlorbaryum		Wasserstoffsuperoxyd		
PbO^2	+	4 HCl	=	$PbCl^2$	+	$2H^2O$	+	2 Cl
Bleisuperoxyd				Chlorblei		Wasser		Chlor

Aus vielen Salzen macht die Salzsäure vermöge ihrer stark sauren Eigenschaften die betreffenden Säuren unter Bildung von Chlormetallen frei, so z. B. die Kohlensäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, ja unter Umständen auch die Schwefelsäure und die Salpetersäure:

$CaCO^3$	+	2 HCl	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Calciumcarbonat				Chlorcalcium		Kohlensäureanh.		Wasser

Erkennung. Man erkennt die freie Salzsäure zunächst, wenn sie nicht zu verdünnt ist, in ihrem Verhalten gegen die Superoxyde der Schwermetalle. Erwärmt man etwas Mennige damit, so verschwindet die rote Farbe, indem sich weißes Chlorblei bildet und Chlor entwickelt wird, welches leicht durch Farbe und Geruch, sowie die Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier erkannt wird. Flüssigkeiten, die nur sehr wenig freie Salzsäure enthalten, wird man zunächst der Destillation unterwerfen und alsdann die letzteren Anteile des salzsäurehaltigen Destillats durch die saure Reaktion, das Verhalten gegen Methylanilinviolettlösung (siehe Essig), und das den löslichen Chlormetallen entsprechende Verhalten gegen Silber- oder Mercuronitratlösung erkennen.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäure an Chlorwasserstoff geschieht durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung der Temperatur (siehe Tabelle S. 256), oder durch Titration einer abgewogenen oder mittels Pipette abgemessenen (unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes) Menge mit Normal-Kali- oder -Natronlauge. 1 ccm Normal-Natron- oder Normal-Kalilauge = 0,0365 g HCl (vgl. S. 255). Da, wo es sich nicht um reine Salzsäure, sondern um die Bestimmung des Chlorwasserstoffgehaltes in Flüssigkeiten handelt, in welchen noch andere Stoffe enthalten sind, geschieht dieselbe durch Überführung des Chlorwasserstoffs in Chlorsilber, durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in derselben Weise wie bei den löslichen Chlorverbindungen (S. 159 und 239).

Magensaft. Da es schwierig ist, im Magensaft die wirklich freie Salzsäure exakt von der an Eiweiß und an Amidosäuren lose gebundenen, ebenfalls physiologisch wirksamen Salzsäure zu trennen, so pflegt man häufig nur die Gesamtmenge dieser Salzsäure als „physiologisch wirksame Salzsäure“ zu bestimmen. Nach Moerner und Sjoequist verdunstet man zu diesem Zwecke 10 ccm des filtrierten Magensaftes mit einer Messerspitze voll reinen, chlorfreien Baryumcarbonats, verkohlt alsdann den Rückstand vollständig, extrahiert ihn hierauf mit heißem Wasser und bestimmt in dem Filtrat gewichtsanalytisch die Menge des gelösten Baryums. Aus der Menge des gefundenen Baryumsulfats wird schließlich die in 10 ccm Magensaft enthalten gewesene physiologisch wirksame Salzsäure ($BaSO^4$: 2 HCl) berechnet.

Anwendung. Die Salzsäure findet sowohl im Laboratorium, als auch in der Technik eine ausgedehnte Verwendung, und zwar teils als rohe (zur Entwickelung von Chlor, zur Darstellung von Chloriden, zur Reinigung der Knochenkohle, für metallurgische Prozesse, in der Färberei usw.), teils als chemisch reine Säure, Handelssorten, welche sich durch die Konzentration und durch die größere oder geringere Reinheit unterscheiden.

A. Rohe Salzsäure.

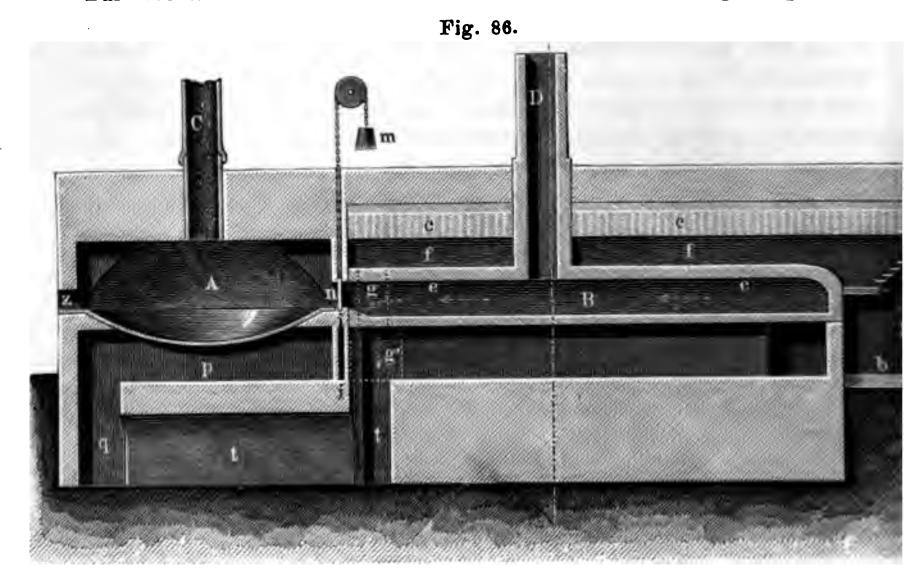
Acidum hydrochloricum crudum s. Acidum muriaticum crudum.

Die in dem Handel befindliche rohe Salzsäure wird fast ausschließlich als Nebenprodukt der Sodafabrikation gewonnen, deren Ausgangsmaterial nach dem Verfahren von Leblanc das durch Ein-

wirkung von 1 Mol. Schwefelsäure auf 2 Mol. Kochsalz erzeugte Natriumsulfat bildet.

Die Zersetzung des Chlornatriums geschieht in sogenannten Sulfatöfen, Flammöfen, welche gewöhnlich aus zwei Abteilungen bestehen (Fig. 86). Das Kochsalz wird durch die Tür *Z* in die aus Gußeisen gefertigte, mit

Fig. 86.



feuerfesten Steinen überwölbte Schale (Pfanne) *A* gebracht und durch eine im Gewölbe befindliche Trichterröhre allmählich ein gleiches Gewicht Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,7 zugesetzt. Das sich nach der Gleichung:

$$2\,NaCl + H^2SO^4 = NaHSO^4 + HCl + NaCl$$

Chlornatrium Schwefelsäure Saur. Natriumsulf. Chlornatrium

entwickelnde Chlorwasserstoffgas entweicht durch das Abzugsrohr *C* und gelangt aus diesem entweder in ein System von Ballons aus Steingut, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den zweifach tubulierten Woulffschen Flaschen haben, — Bombonnes —, welche etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind, oder an deren Stelle in ein System von Steintrögen, welche innen geteert und zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind, oder endlich in turmähnliche, mit Koksstücken gefüllte Kondensationsapparate, in denen ein Strom kalten Wassers langsam herunterfließt. Das schließlich aus dem letzten Bombonne oder dem letzten, gewöhnlich auch mit den Bombonnes in Verbindung stehenden Kondensationsturm entweichende, noch kleine Mengen von Chlorwasserstoff enthaltende Gas gelangt in einen hohen Schornstein und von da in die Atmosphäre. Obschon die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz durch die Wärme der Feuergase gefördert wird — die aus dem Feuerraum *a* kommende Flamme bestreicht direkt die aus feuerfestem Material hergestellte Muffel *B*, von wo aus dann die heiße Feuerluft durch absteigende Züge *g* unter die Pfanne *A* und von da in die Esse gelangt —, so wird trotzdem in Pfanne *A* im wesentlichen nur saures Natriumsulfat: $NaHSO^4$, erzeugt. Läßt die Entwickelung des Chlorwasserstoffs aus der Pfanne *A* nach, so wird die zwischen *A* und *B* befindliche Schiebervorrichtung *n* geöffnet, die Salzmasse nach *B* hinübergekrückt und hier unter der Einwirkung der

direkten Flamme nahezu der Rotglut ausgesetzt. Hierbei findet eine weitere Chlorwasserstoffentwickelung statt, indem das zunächst in *A* erzeugte saure Natriumsulfat auf noch unverändert gebliebenes Chlornatrium einwirkt:

$$\underset{\text{Saur. Natriumsulfat}}{NaHSO^4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = HCl + \underset{\text{Neutr. Natriumsulf.}}{Na^2SO^4}$$

Das so noch erzeugte, weniger reine Chlorwasserstoffgas gelangt durch den Abzug *D* in gesonderte Kondensationsapparate, welche entsprechend denen, die das reinere, aus *A* entweichende Gas aufnehmen, eingerichtet sind.

Die Darstellung von roher Salzsäure durch Erhitzen von kristallisiertem Chlormagnesium: $MgCl^2 + 6H^2O$, dem Nebenprodukt der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit:

$$[MgCl^2 + 6H^2O] = MgO + 2HCl + 5H^2O,$$

sowie durch Erhitzen von teilweise entwässertem Chlorcalcium: $CaCl^2$, mit Kieselsäure:

$$CaCl^2 + H^2O + SiO^2 = CaSiO^3 + 2HCl,$$

oder Erhitzen von entwässertem, mit Ton gemischtem Chlorcalcium in einem Strome gespannter Wasserdämpfe ist technisch, trotz vieler Bemühungen von Solvay und anderer, bisher nur vereinzelt zur Anwendung gelangt. Das gleiche gilt von dem Verfahren von Hargreaves und Robinson, nach welchem SO^2, Luft und Wasserdampf über erhitztes Chlornatrium geleitet wird, sowie von manchen anderen Methoden, welche zur Gewinnung roher Salzsäure empfohlen wurden.

Die auf die angegebene Weise aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnene rohe Salzsäure ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,16 bis 1,17 spezif. Gew., entsprechend einem Gehalt von 30 bis 33 Proz. HCl. Sie enthält gewöhnlich kleine Mengen von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Chlor, Tonerde, Eisen, organischer Substanz —, letztere beiden Verunreinigungen bedingen die gelbe Farbe —, bisweilen auch Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, sowie Arsen [1]). Die Jahresproduktion an roher Salzsäure beträgt zurzeit in Deutschland etwa 300000 Tonnen (à 1000 kg).

Prüfung. Die rohe Salzsäure zeige obiges spezifische Gewicht. Die sonstige Brauchbarkeit derselben kennzeichnet sich durch das Äußere, die Abwesenheit von Arsen und von beträchtlicheren Mengen Schwefelsäure, sowie durch möglichst vollständige Flüchtigkeit.

Arsen. 1. 1 ccm der Säure werde mit 2 bis 3 ccm Bettendorfschen Reagens (s. dort) versetzt und die Mischung eine Stunde lang beiseite gestellt; es trete keine Bräunung oder Abscheidung von braunen Arsenflocken ein (s. S. 215).

2. Versetzt man einige Cubikcentimeter roher Salzsäure mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 1), so tritt bei einem Gehalt von 0,05 g As^2O^3 im Liter eine gelbe Ausscheidung von Arsentrijodid: AsJ^3, ein (Seybel, Wykander).

Über den Nachweis der Metalle s. reine Salzsäure.

---

[1]) Die in der Nähe von Oberhausen (Rheinprovinz) gewonnene rohe Salzsäure enthielt zeitweilig auch geringe Mengen von Quecksilberchlorid. Dieser Quecksilbergehalt der rohen Salzsäure wurde durch die zur Darstellung derselben verwendete Schwefelsäure verursacht, die ihrerseits aus dem Schwefligsäureanhydrid der Röstgase quecksilberhaltiger Zinkblende gewonnen wurde.

Über die Menge der übrigen, oben angeführten Verunreinigungen läßt sich, je nach den stärkeren oder schwächeren Reaktionen, welche bei Anwendung der unter reiner Salzsäure angegebeneu Prüfungsmethoden eintreten, leicht ein Urteil fällen.

B. Reine Salzsäure.

Acidum hydrochloricum purum, Acidum muriaticum purum.

Die Darstellung der reinen Salzsäure wird in Glasgefäßen ausgeführt, und zwar wendet man, um die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur vollziehen zu können, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefelsäure an, welche zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt wird:

NaCl	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl
Chlornatrium		Schwefelsäure		Saur. Natriumsulfat		(36,5)
(58,5)		(98)				

6 Tle. getrockneten Kochsalzes werden zu diesem Zwecke in einem geräumigen — kaum zur Hälfte gefüllten — Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist (Fig. 87), mit einem erkalteten Gemisch



Fig. 87.

aus 2 bis $2^1/_2$ Tln. Wasser und 11 Tln. englischer **arsenfreier** Schwefelsäure **allmählich** durch ein Trichterrohr übergossen. Das sich **sofort** entwickelnde Gas geht zunächst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche und dann in das zur Absorption bestimmte Gefäß, welches für die Darstellung reiner Salzsäure von 25 Proz. 7 bis 8 Tle., für die Gewinnung von rauchender Salzsäure 4 bis 5 Tle. destillierten Wassers enthält und behufs Abkühlung in kaltes Wasser zu stellen ist. Das Einleitungsrohr darf stets nur $^1/_2$ bis 1 cm weit in das absorbierende Wasser eintauchen; das betreffende Gefäß muß daher in dem Maße, wie sich die darin befindliche Flüssigkeit vermehrt, niedriger gestellt werden. Da jeder Anteil der auf

das Kochsalz gegossenen Schwefelsäure sofort unter Schäumen eine lebhafte Gasentwickelung bewirkt, so ist mit dem Eingießen erst dann zu beginnen, wenn der Apparat vollkommen aufgestellt ist. Um ein Übersteigen zu verhindern, sind die eingegossenen Säuremengen nicht zu groß zu bemessen. Sobald alle Säure eingetragen ist und die Entwickelung von Chlorwasserstoff in der Kälte nachgelassen hat, erwärmt man den in einer Sandkapelle stehenden Kolben gelinde. Hat das Schäumen der Mischung aufgehört, so erhitzt man stärker und setzt die Erhitzung bis zum vollständigen Flüssigwerden des Kolbeninhaltes fort. Die Operation ist durch Öffnen der zwischen Entwickelungskolben und Waschflasche befindlichen Kautschukverbindung zu unterbrechen, sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffgas übergeht, sondern der Dampf überdestillierender wässeriger Salzsäure das Zwischengefäß und die Leitungsröhren stark erhitzt. Um das Erstarren des Kolbeninhaltes zu verhindern, gießt man nach Beendigung der Operation und teilweiser Abkühlung durch das Trichterrohr etwas warmes Wasser in den Kolben.

Die Verdünnung der in der angegebenen Weise bereiteten Salzsäure auf das richtige spezifische Gewicht ist leicht nach den auf S. 19 angegebenen Gleichungen zu bewirken.

Die Gewichtsmenge, bis zu welcher die dargestellte Salzsäure mit Wasser zu verdünnen ist, ergibt sich annähernd auch, indem man das Produkt aus der Menge derselben und deren Prozentgehalt an HCl (nach der Tabelle S. 256) durch den Prozentgehalt der darzustellenden Säure dividiert; z. B. sind 1200 g Salzsäure von 30 Proz. mit Wasser zu 1440 g zu verdünnen, um eine Säure von 25 Proz. zu erhalten: $\frac{30.1200}{25} = 1440$.

Die Darstellung reiner Salzsäure durch direkte Destillation von roher Salzsäure pflegt in den pharmazeutischen Laboratorien nur sehr selten zur Ausführung zu kommen. Die hierzu zu verwendende rohe Salzsäure muß frei von Arsen sein oder durch mehrtägiges Digerieren der zuvor bis zum spezif. Gew. 1,10 verdünnten Säure mit blanken Kupferdrehspänen und darauf folgendes Abgießen der von Arsen befreiten Säure zuvor davon befreit werden. Die Destillation selbst gelangt, unter Vorlegung von etwas Wasser, in ähnlicher Weise zur Ausführung wie die der rohen Salpetersäure behufs Darstellung der reinen (s. dort). Zinnchlorür ist zur Desarsenierung der Salzsäure nicht anwendbar, da dieselbe bei der darauf folgenden Destillation leicht zinnhaltig wird.

Um für forensisch-chemische Zwecke eine absolut arsenfreie Salzsäure darzustellen, versetze man reine konzentrierte Salzsäure mit einer Auflösung von Eisenchlorür (auf 1 kg Salzsäure 5 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung) und unterwerfe das Gemisch der direkten Destillation (vgl. Salpetersäure). Von dem Destillat sind die zunächst übergehenden 30 Proz. als arsenhaltig zu verwerfen, die alsdann übergehenden 60 Proz. als arsenfrei gesondert aufzufangen und die in der Retorte restierenden 10 Proz. zu vernachlässigen.

Da nach der auf S. 252 angegebenen Gleichung 58,5 Tle. NaCl 36,5 Tle. HCl liefern, so wird die theoretische Ausbeute an Salzsäure von 25 Proz. aus 6 Tln. Chlornatrium 14,96 Tle. betragen:

$$58{,}5 : 36{,}5 = 6 : x;\ x = 3{,}74,$$
$$25 : 100 = 3{,}74 : x;\ x = 14{,}96.$$

In praxi dürften jedoch nur etwa 13 bis 14 Tle. erhalten werden.

Die offizinelle reine Salzsäure der *Pharm. germ. Ed. IV* ist eine farblose, vollständig flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spezif. Gew. bei 15°,

welche einem Gehalt von 25 Proz. HCl entsprechen soll[1]). Erwärmt, gibt die offizinelle Salzsäure Chlorwasserstoffgas ab, bis sie auf einen Gehalt von 20,17 Proz. HCl gesunken ist, und dann, scheinbar als Hydrat: $HCl + 8H^2O$, unzersetzt bei 110° überdestilliert.

Prüfung. Außer durch die Farblosigkeit, die Flüchtigkeit, welche durch Verdunsten einiger Tropfen der zu prüfenden Säure auf einem blanken Platinblech zu konstatieren ist, und durch das richtige spezifische Gewicht (s. unten) ergibt sich die Reinheit der Salzsäure noch durch folgende Reaktionen.

Schwefelsäure. Die im Verhältnis von 1 : 5 mit Wasser verdünnte Säure zeige auf Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen, weder Trübung noch Fällung. Soll mit der Prüfung auf Schwefelsäure der Nachweis der Abwesenheit der schwefligen Säure verbunden werden, so füge man noch etwas Chlorwasser oder etwas Jodlösung (siehe unten) der Mischung zu.

Schweflige Säure. Die Anwesenheit dieser Säure würde sich schon zum Teil durch vorstehende Reaktion dartun, da dieselbe nicht gut bei Abwesenheit von Schwefelsäure, welche bei der Aufbewahrung durch Oxydation daraus gebildet wird, vorhanden sein kann.

a) Zum direkten Nachweis der schwefligen Säure versetze man die von dem Baryumsulfat abfiltrierte klare Flüssigkeit mit etwas Chlorwasser oder mit etwas Jodlösung. Entsteht hierdurch von neuem eine Trübung, so war neben Schwefelsäure auch schweflige Säure vorhanden:

$$SO^2 + 2H^2O + 2Cl = H^2SO^4 + 2HCl.$$

b) Zu der mit 2 bis 3 Tln. Wasser verdünnten Salzsäure werden einige Stückchen chemisch reinen, schwefelfreien Zinks zugesetzt, das Reagenzglas hierauf mit Watte lose verschlossen und über dasselbe ein Stück Papier gelegt, welches mit verdünntem Bleiessig getränkt ist; es darf weder nach kürzerer, noch nach längerer Zeit durch gebildetes Schwefelwasserstoffgas eine Schwärzung des Papieres — Schwefelblei — eintreten:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

Eisen. Die mit 10 Tln. Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Schwefelcyankalium-(Rhodankalium-)Lösung keine Rotfärbung, bezüglich durch Ferrocyankaliumlösung sofort keine bläuliche Färbung erleiden:

Fe^2Cl^6	+	$6KCNS$	=	$6KCl$	+	$Fe^2(CNS)^6$
Eisenchlorid		Rhodankalium		Chlorkalium		Rhodaneisen
$2Fe^2Cl^6$	+	$3K^4Fe(CN)^6$	=	$12KCl$	+	$Fe^4[Fe(CN)^6]^3$
Eisenchlorid		Ferrocyankalium		Chlorkalium		Berliner Blau.

Freies Chlor. a) Man versetze die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnte Salzsäure mit etwas Jodzinkstärkekleister oder Jodkaliumstärkekleister, wodurch unmittelbar keine Blaufärbung von gebildeter Jodstärke eintreten darf. Das Jodkalium ist zuvor auf die Abwesenheit von jodsaurem Kalium (siehe dort) zu prüfen.

b) Ein Stückchen Goldblatt — *Aurum foliatum* —, längere Zeit mit der zu prüfenden Salzsäure digeriert, darf nichts an dieselbe abgeben. Eine teilweise Auflösung des Goldes ist durch Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser oder von etwas Zinnchlorürlösung an der hierdurch ein-

[1]) Eine Salzsäure von 25 Proz. HCl hat jedoch bei 15° C ein spezif. Gew. von 1,126.

tretenden braunschwarzen, bzw. rotbraunen Färbung zu erkennen. Gold wird von reiner Salzsäure nicht angegriffen, dagegen von chlorhaltiger teilweise gelöst:

$$\underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl} = \underset{\text{Goldchlorid.}}{AuCl^3}$$

Metalle. Die mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte und hierauf mit Ammoniak annähernd neutralisierte Salzsäure gebe nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff, selbst bei längerem Aufbewahren, keine farbige Trübung oder Fällung. Die Anwesenheit von schwefliger Säure würde sich durch das Eintreten einer durch Schwefelabscheidung bedingten milchigen Trübung zu erkennen geben. Im letzteren Falle kann dieselbe vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht durch ein Körnchen Kaliumchlorat oxydiert werden; das hierbei gebildete Chlor ist durch Erwärmen wieder zu verjagen. Eine nach langer Zeit eintretende, weißliche Trübung rührt nur von ausgeschiedenem Schwefel her, gebildet durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff; eine gelbe Abscheidung von Arsen (ev. auch von Zinn) —, jedoch ist der Niederschlag, welcher alsdann aus einer größeren Menge Säure darzustellen ist, wie S. 215 angegeben, näher zu prüfen —; eine bräunliche Färbung — namentlich gegen einen weißen Untergrund betrachtet, hervortretend — von Blei. Auch bei Übersättigung obiger schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit mit Ammoniak trete keine Färbung ein.

Arsen. 1 ccm Salzsäure, mit 2 bis 3 ccm Bettendorfschen Reagens (s. dort) versetzt und die Mischung eine Stunde lang beiseite gestellt, zeige keine Veränderung in der Färbung. Letztere ist namentlich dann leicht zu erkennen, wenn man die Färbung jener Mischung mit der von reiner Zinnchlorürlösung, die mit einem halben Volum Wasser gemischt wurde, vergleicht, und zwar derartig, daß man beide Flüssigkeiten gegen einen weißen Untergrund betrachtet.

Die empfindlichste Reaktion auf Arsen bleibt auch in diesem Falle die Prüfung im Marshschen Apparat (siehe unter Arsen). Zu diesem Behufe entwickelt man direkt das Wasserstoffgas aus arsenfreiem Zink durch die zu prüfende Salzsäure.

Gehaltsbestimmung. Der richtige Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff kann durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und durch Titration mit Normal-Alkalilösung ermittelt werden. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* sollen 5 ccm Salzsäure durch 38,5 ccm Normal-Kalilauge gesättigt werden. Da 1 ccm Normal-Kalilauge 0,0561 g KOH enthält, und diese Menge nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{(56,1)\\0,0561\,g}}{KOH} + \underset{\substack{(36,5)\\0,0365\,g}}{HCl} = KCl + H^2O$$

0,0365 g HCl sättigt, so entspricht 1 ccm Normal-Kalilauge 0,0365 g HCl. 38,5 ccm Normal-Kalilauge, welche zur Sättigung von 5 ccm Salzsäure (bei dem spezifischen Gewicht von 1,126 = 5,630 g) verbraucht werden sollen, entsprechen somit 38,5 × 0,0365 = 1,40525 g HCl oder einem Gehalte von 25 Proz. HCl:

$$5,63 : 1,40525 = 100 : x; \quad x = 24,96.$$

Zur Ausführung dieser Bestimmung messe man sich 5 ccm der zu prüfenden Salzsäure ab, rechne dieselbe nach dem spezifischen Gewicht in Gramme um (bei dem spezifischen Gewicht von 1,124 = 5,620 g), verdünne sie in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit Wasser, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lasse alsdann unter Umschwenken so

lange Normal-Kalilauge zufließen, bis eine bleibende blasse Rotfärbung eintritt. Die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge × 0,0365 ergeben dann unmittelbar die Menge HCl, welche in den angewendeten 5 ccm Salzsäure enthalten ist.

Gehalt der wässerigen Salzsäure an HCl bei 15° C nach Lunge und Marchlewski.

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Grade Baumé	Prozent HCl	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Grade Baumé	Prozent HCl
1,005	0,7	1,15	1,115	14,9	22,86
1,010	1,4	2,14	1,120	15,4	23,82
1,015	2,1	3,12	1,125	16,0	24,78
1,020	2,7	4,13	1,130	16,5	25,75
1,025	3,4	5,15	1,135	17,1	26,70
1,030	4,1	6,15	1,140	17,7	27,66
1,035	4,7	7,15	1,1425	18,0	28,14
1,040	5,4	8,16	1,145	18,3	28,61
1,045	6,0	9,16	1,150	18,8	29,57
1,050	6,7	10,17	1,152	19,0	29,95
1,055	7,4	11,18	1,155	19,3	30,55
1,060	8,0	12,19	1,160	19,8	31,52
1,065	8,7	13,19	1,163	20,0	32,10
1,070	9,4	14,17	1,165	20,3	32.49
1,075	10,0	15,16	1,170	20,9	33,46
1,080	10,6	16,15	1,171	21,0	33,65
1,085	11,2	17,13	1,175	21,4	34,42
1,090	11,9	18,11	1,180	22,0	35,39
1,095	12,4	19,06	1,185	22,5	36,31
1,100	13,0	20,01	1,190	23,0	37,23
1,105	13,6	20,97	1,195	23,5	38,16
1,110	14,2	21,92	1,200	24,0	39,11

Rauchende Salzsäure.

Als rauchende oder konzentrierte Salzsäure läßt die *Pharm. germ. Ed. IV* eine Salzsäure vom spezif. Gew. 1,19 entsprechend einem Gehalt von 37 bis 38 Proz. HCl, anwenden. Dieselbe bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Bezüglich der Reinheit entspreche dieselbe der Salzsäure von 25 Proz. (s. S. 254). Zur Prüfung werde dieselbe zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt.

Normal-Salzsäure.

Die Normal-Salzsäure, *Acidum hydrochloricum volumetricum, Pharm. germ. Ed. IV* enthält im Liter 36,5 g, bezüglich in 1 ccm 0,0365 g HCl. Zur Herstellung einer derartigen Normalsäure verdünne man 146 g reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl zum Liter und stelle die Flüssigkeit alsdann gegen Normal-Kali- oder Normal-Natronlauge derartig ein, daß 10 ccm Säure

zur Neutralisation genau 10 ccm Alkalilösung erfordern. Als Indikator[1]) verwende man Phenolphtaleïnlösung (1 : 100):

$$\underset{(56,1)}{KOH} + \underset{(36,5)}{HCl} = KCl + H^2O$$

---

[1]) Farbstoffe, welche durch eine sehr geringe Menge einer gelösten Säure oder Base derartig eine Farbenänderung erleiden, daß hierdurch die Erkennung der Neutralisation ermöglicht wird, bezeichnet man als Indikatoren. Als solche werden schwache Säuren (Lackmusfarbstoff, Phenolphtaleïn, Rosolsäure) oder schwache Basen (Dimethylamidoazobenzol, Methylorange) verwendet, welche im nicht dissoziierten Zustande eine wesentlich andere Färbung zeigen als im ionisierten. Die als Indikatoren verwendeten schwachen Säuren oder Basen zerfallen beim Lösen nicht in ihre Ionen; dieser Zerfall tritt dagegen sofort ein, sobald durch Zusatz der geringsten Menge einer Base oder einer Säure ein Salz derselben gebildet wird, durch dessen Dissoziation dann ein Farbenumschlag herbeigeführt wird.

Bringt man z. B. zu der Lösung einer Säure einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung, so tritt keine Färbung ein, indem die an sich kaum bemerkbare Ionisation dieses Farbstoffs durch den Säureüberschuß vollständig aufgehoben wird. Ist die zu titrierende Säure eine starke, so bleiben bis zuletzt genügend H-Ionen in der Flüssigkeit, um die Ionisierung des Farbstoffs zu verhindern. Ein Tropfen überschüssiges Alkali bildet jedoch das Alkalisalz des Phenolphtaleïns, welches sofort in Metallkationen der Base und intensiv rot gefärbte Anionen des Phenolphtaleïns dissoziiert wird, so daß hierdurch ein scharfer Farbenumschlag eintritt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Lackmusfarbstoff, welcher im nicht dissoziierten Zustande rot, im ionisierten blau, sowie der Rosolsäure, die im nicht dissoziierten Zustande gelblich, im ionisierten rot gefärbt erscheint. Das Dimethylamidoazobenzol besitzt im nicht ionisierten Zustande eine gelbe Farbe; jede Spur einer stärkeren Mineralsäure führt jedoch dasselbe in ein sich mit intensiv nelkenroter Farbe dissoziierendes Salz über. Kohlensäure, Borsäure und andere schwache Säuren vermögen diesen Farbstoff kaum als Salz zu binden und daher auch nicht zu ionisieren.

Die Art des Indikators, welcher zur Erzielung scharfer Endreaktionen bei alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen anzuwenden ist, hängt von der Stärke der zu titrierenden Säure, bzw. Base, sowie von den Versuchsbedingungen ab. Die Einstellung der Normal-Säuren gegen das Normal-Alkali hat daher möglichst unter den gleichen Bedingungen und mit demselben Indikator zu geschehen wie bei deren späterer Verwendung zur Titration.

Bei der Titration schwacher Säuren oder schwacher Basen lassen sich nur bestimmte Indikatoren verwenden. Essigsäure kann z. B. mit Lackmusfarbstoff als Indikator durch Normal-Kalilauge nicht scharf titriert werden, wohl aber mit Phenolphtaleïn. Gegen Ende der Titration sind hier nicht genügend H-Ionen mehr in der Flüssigkeit enthalten, um die Ionisierung des Lackmusfarbstoffs vollständig zu verhindern. Es werden daher, ehe der Endpunkt der Titration erreicht ist, bereits die blaugefärbten Anionen des Lackmusfarbstoffs entstehen und wird infolgedessen kein scharfer Farbenumschlag eintreten. Bei Anwendung des Phenolphtaleïns tritt dieser Übelstand nicht auf, da die gegen Ende der Titration noch vorhandenen H-Ionen genügen, um die Ionisierung des Farbstoffs zu hindern. Umgekehrt ist Phenolphtaleïn als Indikator nicht anwendbar, wenn man eine schwache Base mit Normal-Salzsäure zu titrieren hat. So färbt z. B. Ammoniak das Phenolphtaleïn erst bei einem bestimmten Überschuß rot, weil das Ammoniumsalz des als sehr schwache Säure fungierenden Farbstoffs bei der großen Verdünnung unter Aufnahme von Wasser eine hydrolytische Spaltung erfährt. Es muß hierzu daher ein Farbstoff von stark saurem Charakter (Rosolsäure) gewählt werden, dessen Ammoniumsalz beständiger ist, daher nur wenig hydrolytisch zersetzt wird und infolgedessen die Farbe seiner Ionen deutlich hervortreten läßt.

Nach obiger Gleichung entsprechen 56,1 g KOH : 36,5 g HCl; 1000 ccm Normal-Kalilauge, welche 56,1 g KOH zum Liter gelöst enthalten, würden somit 1000 ccm Normal-Salzsäure, die 36,5 g HCl zum Liter gelöst enthalten, neutralisieren, oder

10 ccm Normal-Kalilauge = 10 ccm Normal-Salzsäure.

Ist zur Erzeugung der blassen Rotfärbung, welche die Endreaktion kennzeichnet, auf 10 ccm Säure, welche man mittels der Pipette in ein Becherglas genau abmißt, mehr als 10 ccm Alkalilösung, die man aus der betreffenden Bürette unter Umschwenken zufließen läßt, erforderlich gewesen, so ist die Säure zu stark und muß daher noch entsprechend mit Wasser verdünnt werden. Im umgekehrten Falle ist ihr noch eine geringe Menge offizineller Salzsäure zuzufügen.

Angenommen, es seien auf 10 ccm Säure 11 ccm Alkalilösung verbraucht worden, so wird man zur richtigen Einstellung 10 ccm der Säure auf 11 ccm bezüglich 1000 ccm auf 1100 ccm zu verdünnen haben.

Ist man nicht im Besitz von zuverlässiger Normal-Kalilauge oder Normal-Natronlauge, so kann die Einstellung der Normal-Salzsäure auch gegen Boraxlösung, welche leicht zu bereiten und dabei sehr haltbar ist, geschehen. Reiner, durch Umkristallisieren gewonnener Borax werde zu diesem Zwecke im lufttrockenen Zustande zerrieben und zwischen Fließpapier gepreßt; hiervon wäge man 38,2 g genau ab und löse diese Menge, unter sorgfältiger Vermeidung jeden Verlustes, zu 1000 ccm auf. Von dieser Lösung sind alsdann 50 ccm mit der Pipette abzumessen und nach Zusatz weniger Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) in einem Erlenmeyerschen Kolben mit der einzustellenden Salzsäure unter Umschwenken tropfenweise so lange zu versetzen, bis die Färbung der Mischung aus Blaßgelblich in Nelkenrot übergeht. Nach der Gleichung:

$$[Na^2B^4O^7 + 10H^2O] + 2HCl = 2NaCl + 4H^3BO^3 + 5H^2O$$

382 73

191 36,5

entsprechen 0,365 g HCl = 10 ccm Normal-Salzsäure: 1,91 g Borax, $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, = 50 ccm obiger Lösung. Bei einer Normal-Salzsäure würden somit genau 10 ccm bis zum Eintritt der Endreaktion erforderlich sein, anderenfalls ist die Salzsäure entsprechend zu gestalten (s. oben).

Weniger bequem als gegen Borax ist die Einstellung der Normal-Salzsäure gegen Natriumcarbonat. Zu diesem Zwecke bringe man etwa 7,5 g chemisch reinen Natriumbicarbonats in einen gewogenen Platintiegel, führe dasselbe durch schwaches Glühen bis zum konstanten Gewicht in Na^2CO^3 über, wäge den Tiegel mit dem entstandenen Na^2CO^3 nach dem Erkalten im Exsikkator genau und löse die gesamte Menge des Na^2CO^3, unter sorgfältiger Vermeidung jeden Verlustes, zu 250 ccm auf. Von dieser Lösung bringe man hierauf 50 ccm in eine Kochflasche (s. S. 153), füge wenige Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) zu und lasse, zuletzt tropfenweise, von der einzustellenden Salzsäure so viel zufließen, bis die Färbung aus Blaßgelblich eben in Nelkenrot übergeht (vgl. Pottasche).

Der Berechnung ist nachstehende Gleichung zugrunde zu legen:

$$Na^2CO^3 + 2HCl = 2NaCl + CO^2 + H^2O,$$

(106) (73)

nach welcher 106 g Na^2CO^3 73 g HCl sättigen.

Angenommen, es seien 5,83 g Na^2CO^3 zu 250 ccm aufgelöst worden und 50 ccm dieser Lösung = 1,166 g Na^2CO^3 haben unter obigen Bedingungen 20,5 ccm Salzsäure zur Neutralisation erfordert, so würden je 20,5 ccm der-

lben auf 22 ccm, oder 1000 ccm auf 1073,2 ccm zu verdünnen sein. Da 166 g Na^2CO^3 0,803 g HCl nach obiger Gleichung sättigen, so sind in ,5 ccm der zu normierenden Salzsäure 0,803 g HCl enthalten, eine Menge, e jedoch in 22 ccm enthalten sein soll, wenn die Salzsäure eine Normalure repräsentieren soll:

$$0{,}0365 : 1\,\text{ccm} = 0{,}803 : x; \quad x = 22\,\text{ccm}.$$

Ist die Normal-Salzsäure richtig eingestellt, so ist es zweckmäßig, sich ervon ein gewisses Quantum (200 bis 250 ccm) zur eventuellen Normierung n Kali- oder Natronlauge, sowie zur Einstellung von titriertem Barytwasser s „eisernen Bestand" aufzuheben. Dieses Quantum Normal-Salzsäure wahre man in mit Glasstopfen gut verschlossenen und mit Pergamentpapier gebundenen Flaschen im Keller auf.

Zur Einstellung einer Normal-Schwefelsäure, welche den gleichen irkungswert wie die Normal-Salzsäure besitzt, d. h. 49 g H^2SO^4 im Liter, w. 0,049 g H^2SO^4 in 1 ccm enthält, verdünne man 51 bis 52 g reiner konntrierter Schwefelsäure mit Wasser zum Liter und stelle diese Lösung gen Normal-Kalilauge derartig ein (s. oben), daß 10 ccm der Säure genau ccm Alkalilösung erfordern:

$$\underset{(112,2)}{2KOH} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = K^2SO^4 + H^2O.$$

Nach obiger Gleichung entsprechen 112,2 g KOH : 98 g H^2SO^4; 1000 ccm ormal-Kalilauge, welche 56,1 g KOH zum Liter gelöst enthalten, werden mit 1000 ccm Normal-Schwefelsäure, die 49 g H^2SO^4 zum Liter gelöst entlten, neutralisieren, oder

10 ccm Normal-Kalilauge = 10 ccm Normal-Schwefelsäure.

Soll die Normal-Schwefelsäure, entsprechend der Normal-Salzsäure, gegen rax oder Natriumcarbonat (s. oben) eingestellt werden, so sind der Berechng folgende Gleichungen zugrunde zu legen:

$$\underset{(382)}{[Na^2B^4O^7 + 10H^2O]} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + 4H^3BO^3 + 5H^2O$$

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + CO^2 + H^2O.$$

In entsprechender Weise ist auch der Titer der titrierten Schwefelure, zu deren Herstellung man etwa 40 g einer konzentrierten Schwefelure zum Liter verdünnt, zu ermitteln. Findet zur Feststellung des Titers r titrierten Schwefelsäure Normal-Kalilauge oder Normal-Natronlauge Verndung (s. oben), so entspricht jedes zur Sättigung verbrauchte Cubikcentieter derselben 0,049 g H^2SO^4; dient hierzu titriertes Barytwasser, so entrechen 171,4 g $Ba(OH)^2$: 98 g H^2SO^4.

uerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chlors.

a) Oxyde oder Säureanhydride.

Cl^2O: Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd,
ClO^2: Unterchlorsäureanhydrid oder Chlordioxyd,
Cl^2O^7: Überchlorsäureanhydrid oder Chlorheptoxyd.

b) Säuren.

$HClO$: Unterchlorige Säure,
$HClO^2$: Chlorige Säure,
$HClO^3$: Chlorsäure,
$HClO^4$: Überchlorsäure.

Das Chlor läßt sich mit dem Sauerstoff nicht direkt vereinigen, sondern nur indirekt, und zwar bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (s. Unterchlorigsäureanhydrid) oder eines stark basischen Hydroxyds. In letzterem Falle wird neben Chlormetall das Metallsalz einer den Charakter einer einbasischen Säure tragenden Sauerstoffverbindung des Chlors gebildet. Der Sauerstoffgehalt der letzteren hängt ab von der Temperatur und der Konzentration der Lösung jenes Hydroxydes. So liefert Chlor beim Einleiten in kalte, verdünnte Kalilauge:

$$2KOH + 2Cl = H^2O + KCl + KClO$$

Kaliumhydroxyd — Chlorkalium — Unterchlorigs. Kalium.

Ist die Lösung des Kaliumhydroxyds dagegen konzentriert oder zum Kochen erhitzt, so entsteht:

$$6KOH + 6Cl = 3H^2O + 5KCl + KClO^3$$

Kaliumhydroxyd — Chlorkalium — Chlors. Kalium.

Bei der schwachen Affinität des Chlors zum Sauerstoff zeigen diese Verbindungen nur eine geringe Beständigkeit; sie geben daher leicht Sauerstoff ab und werden infolgedessen zu kräftigen Oxydationsmitteln.

Unterchlorigsäureanhydrid, Chlormonoxyd: Cl^2O, entsteht nach Balard, Pelouze u. a., neben Quecksilberoxychlorid: Hg^2OCl^2, durch Einwirkung von Chlor auf durch Eis abgekühltes, überschüssiges, trockenes Quecksilberoxyd: HgO (gefälltes):

$$2HgO + 4Cl = Cl^2O + Hg^2OCl^2.$$

Zur Vermeidung allzu heftiger Reaktion ist das Quecksilberoxyd zuvor auf 300 bis 400° C zu erhitzen.

Rotgelbes, erstickend riechendes, sehr unbeständiges, explosives Gas, welches zu einer rotbraunen, bei + 5° siedenden Flüssigkeit kondensiert werden kann. Zerfällt schon beim Aufbewahren in Chlor und Sauerstoff, erwärmt, sogar unter Explosion, namentlich bei Gegenwart von organischen Substanzen. Leicht löslich in Wasser zu unterchloriger Säure: HClO.

Unterchlorige Säure: HClO oder Cl.OH. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Eine Lösung der Säure wird erhalten durch Auflösen des Anhydrids in Wasser oder durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges, in Wasser suspendiertes gelbes Quecksilberoxyd: HgO, und Abgießen der erzielten Lösung von dem abgeschiedenen Quecksilberoxychlorid: Hg^2OCl^2, oder Destillation der so bereiteten verdünnten Säure (Henry):

$$2HgO + 4Cl + H^2O = Hg^2OCl^2 + 2HClO.$$

Unterchlorige Säure wird ferner erhalten bei der Destillation von Chlorkalklösung mit verdünnter (5 Proz.), zur vollständigen Zersetzung ungenügender Salpetersäure (Schorlemmer); beim Versetzen von Chlorkalkmilch mit überschüssiger Borsäurelösung, sowie beim Einleiten von Chlor in Chlorkalklösung und Austreiben des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom (Kolb):

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + 4Cl + 2H^2O = 4HClO + 2CaCl^2.$$

Verdünnt: farblose; konzentriert: gelbe, chlorähnlich riechende Lösung, welche leicht in Chlor, Chlorsäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt; die unterchlorige Säure wirkt daher, ebenso wie ihre Salze, stark oxydierend und hierdurch bleichend. Sie ist eine schwache, nur wenig in $H^{\cdot}$ und ClO' ionisierbare einbasische Säure, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt

werden. Dieselben werden als Hypochlorite bezeichnet; sie finden ihrer bleichenden Wirkung wegen Anwendung in der Technik (*Eau de Javelle, Eau de Labaraque*, Chlorkalk). Nur verdünnte Lösungen der unterchlorigen Säure können destilliert werden, konzentrierte erleiden eine Zersetzung. Mit Quecksilber geschüttelt, liefert die unterchlorige Säure gelbes, in verdünnter Salzsäure lösliches Oxychlorid, wogegen Chlor weißes, in Salzsäure unlösliches Quecksilberchlorür bildet. Silbernitrat fällt aus der Lösung der Hypochlorite oder der Säure selbst, infolge der leichten Zersetzbarkeit des unterchlorigsauren Silbers, nur Chlorsilber.

Die Hypochlorite sind in reinem Zustande wenig bekannt; sie werden neben Chlormetall gebildet bei der Einwirkung von Chlor auf die Hydroxyde der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, unter Vermeidung von Wärme (vgl. oben). Auf Zusatz von Salzsäure oder von anderen Säuren werden die Hypochlorite unter Chlorentwickelung zersetzt. Bleiacetat ruft zunächst einen weißen Niederschlag von Chlorblei hervor, der jedoch allmählich infolge der Bildung von Bleisuperoxyd eine gelbe und schließlich eine braune Farbe annimmt.

Unterchlorsäureanhydrid, Chlordioxyd: ClO^2 oder Cl^2O^4. Gelbes, durch Kälte zu einer dunkelroten, bei $+9{,}9^0$ C siedenden Flüssigkeit verdichtbares, leicht unter Explosion sich zersetzendes Gas, welches beim vorsichtigen Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat: $KClO^3$, in stark abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure (Davy) oder besser beim vorsichtigen Erwärmen von Kaliumchlorat und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4 und 2 Vol. H^2O) auf höchstens 60^0 C entsteht (Calvert, Davies):

$$3KClO^3 + 2H^2SO^4 = 2ClO^2 + 2KHSO^4 + H^2O + KClO^4.$$

Das früher als Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd, Cl^2O^3, betrachtete grüngelbe, zu einer rotbraunen Flüssigkeit kondensierbare Gas, welches beim Erwärmen von Kaliumchlorat, Arsenigsäureanhydrid und wenig Wasser mit Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chlor auf Silberchlorat gebildet wird, besteht nach den Versuchen von Garzarolli-Turnlackh nur aus einem Gemenge von Unterchlorsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff.

Die chlorige Säure: $HClO^2$, ist nur in ihren Salzen bekannt; das Kaliumsalz: $KClO^2$, entsteht bei der Einwirkung von Unterchlorsäureanhydrid auf eine äquivalente Menge von Kaliumhydroxyd.

Chlorsäure: $HClO^3$ oder $ClO^2.OH$. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Sie bildet sich leicht durch Zersetzung der sauerstoffärmeren Säuren des Chlors oder der wässerigen Lösungen derselben im Licht. Am besten wird eine Lösung der freien Chlorsäure durch Zerlegung ihres Baryumsalzes mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (Gay-Lussac) oder ihres Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure (Henry) dargestellt. Durch Verdunsten im Vakuum läßt sich nur eine 40 Proz. $HClO^3$ enthaltende Lösung vom spezif. Gew. 1,282 bei 14^0 C, entsprechend der Formel $HClO^3 + 7H^2O$ darstellen, da bei weiterer Konzentration Zersetzung in Überchlorsäure, Chlor und Sauerstoff eintritt. Die konzentrierte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydierend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich damit. Salzsäure zersetzt die Chlorsäure und ihre Salze unter Entwickelung von Chlor. Die Chlorsäure ist eine einbasische, in die Ionen $H^{\cdot}$ und $ClO^{3\prime}$ zerfallende Säure, deren Salze Chlorate genannt werden. Dieselben entstehen durch Einleiten von Chlor in heiße Lösungen von basischen Oxyden, z. B. bildet sich Kaliumchlorat durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge (s. S. 260).

Die chlorsauren Salze sind sämtlich in Wasser löslich; sie zeichnen sich durch die leichte Abgabe ihres gesamten Sauerstoffgehaltes aus, so daß sie schon beim Stoßen, Schlagen, Erwärmen oder Zusammenreiben mit brennbaren oder leicht oxydierbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Zucker, Cyankalium und anderen organischen Verbindungen, dieselben explosionsartig entzünden. Aus diesem Grunde ist es stets sorgfältig zu vermeiden, chlorsaure Salze mit derartigen Stoffen durch Zusammenreiben zu mischen!

Außer durch obiges Verhalten lassen sich die chlorsauren Salze auch noch durch folgende Merkmale erkennen: Die Lösungen derselben werden durch Silbernitrat nicht gefällt (s. S. 237), wohl aber dann, wenn man das trockene chlorsaure Salz zuvor schwach glüht und es so in ein Chlormetall und Sauerstoff gespalten hat. Auf glühende Kohle geworfen, bewirken die chlorsauren Salze lebhafte Verbrennungserscheinungen; mischt man dieselben mit einer gleichen Menge Zucker und befeuchtet das Gemisch mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Verpuffung statt. Die Lösung der chlorsauren Salze wirkt auf Indigolösung erst dann bleichend ein, wenn man dieselbe mit etwas Salzsäure erwärmt, oder wenn man nach dem Anwärmen etwas schweflige Säure oder schwefligsaures Salz zusetzt; die Chlorsäure wird hierdurch in niedrigere, oxydierend wirkende Oxydationsstufen des Chlors verwandelt. Durch Salzsäure werden die Chlorate unter Entwickelung von Chlor, durch konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung von Unterchlorsäureanhydrid, welches sich in der überschüssigen Schwefelsäure mit rotgelber Farbe auflöst, zersetzt.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Überchlorsäure, Perchlorsäure: $HClO^4$ oder $ClO^3.OH$. Diese Säure entsteht leicht aus der Chlorsäure durch Einwirkung von Licht oder Wärme. Um sie darzustellen, wird ihr Kaliumsalz mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig destilliert. Bei 110° destilliert wasserfreie Säure: $HClO^4$, als eine farblose, stark ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1.782 spezif. Gew. bei 15,5° C über. Setzt man die Destillation weiter fort, so geht eine feste, kristallinische, bei 50° schmelzende Masse: $HClO^4 + H^2O$, über, welche, von neuem destilliert, nochmals $HClO^4$ liefert, die bei 110° übergeht, während eine wässerige, erst bei 203° siedende Säure: $HClO^4 + 2H^2O$, zurückbleibt (Roscoe). Leichter resultiert die Überchlorsäure bei der Destillation von 50 g $KClO^4$ mit 150 bis 175 g H^2SO^4 von 96 bis 97,5 Proz. bei 50 bis 70 mm Druck und Rektifikation des Destillates unter gleichem Druck; Siedep. 39° C bei 56 mm Druck (Vorländer, Schilling). Die Überchlorsäure ist eine kräftige, gelöst, in die Ionen $H^{\cdot}$ und $ClO^{4\prime}$ zerfallende einbasische Säure, welche nur im wasserfreien Zustande leicht zersetzlich, dagegen in wässeriger Lösung sehr beständig ist; Salzsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff sind daher ohne Einfluß auf dieselbe: Unterschied von Chlorsäure usw. Die wasserfreie Überchlorsäure explodiert bisweilen beim Aufbewahren, ebenso wenn sie mit Phosphor, Papier, Kohle und anderen organischen Stoffen in Berührung gebracht wird. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhafte Wunden. In Wasser löst sie sich unter Zischen und Wärmeentwickelung zu einer sauer reagierenden, nicht bleichenden Flüssigkeit.

Die überchlorsauren Salze — Perchlorate — werden erst bei höherer Temperatur zersetzt als die chlorsauren Salze. Salzsäure greift dieselben nicht an, ebensowenig schweflige Säure; es tritt also zum Unterschiede von den chlorsauren Salzen auf Zusatz von Salzsäure keine Bleichung der Indigolösung ein. Mit Schwefelsäure übergossen, tritt keine Färbung ein, ebenso-

wenig entwickelt sich ein explosives Gas (ClO^2). Gegen Silbernitrat verhalten sich die Perchlorate wie die Chlorate. Kaliumsalze verursachen in nicht zu verdünnten Lösungen der Überchlorsäure einen körnig-kristallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat: $KClO^4$. Auf letzterem Verhalten basiert die gelegentliche Anwendung der Überchlorsäure als Reagens auf Kaliumsalze. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd geht die Überchlorsäure in Chlorheptoxyd: Cl^2O^7, über; farbloses, bei 82° siedendes Öl (Michael, Conn).

Die von Davy als Euchlorin beschriebene Chlorverbindung des Sauerstoffs, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kalium entstehen sollte, hat sich als ein Gemisch von Chlor, Sauerstoff und Unterchlorsäureanhydrid herausgestellt.

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

S^2Cl^2: Einfach-Chlorschwefel oder Schwefelmonochlorid,
SCl^2: Zweifach-Chlorschwefel oder Schwefeldichlorid,
SCl^4: Vierfach-Chlorschwefel oder Schwefeltetrachlorid.

Die Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel entstehen durch direkte Vereinigung beider Elemente; je nach den dabei obwaltenden Bedingungen ist der Chlorgehalt derselben ein verschiedener.

Einfach-Chlorschwefel, Schwefelmonochlorid: S^2Cl^2, entsteht durch Überleiten von trockenem Chlor über trockenen, geschmolzenen Schwefel, welcher sich in einer tubulierten, mit Vorlage versehenen Retorte befindet. Durch Rektifikation des so erhaltenen Destillates wird er als eine gelbrote, unangenehm riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,68 und dem Siedepunkt 138° erhalten. Durch Wasser wird der Einfach-Chlorschwefel in Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$2S^2Cl^2 + 2H^2O = SO^2 + 3S + 4HCl.$$

Derselbe löst bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 67 Proz. Schwefel; er findet, mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, Anwendung zum Schwefeln (Vulkanisieren) des Kautschuks.

Zweifach-Chlorschwefel, Schwefeldichlorid: SCl^2. Nicht destillierbares, schon bei 64° C in S^2Cl^2 und Cl^2 zerfallendes, rotes Öl vom spezif. Gew. 1,62, erhalten durch Einleiten von Chlor in Einfach-Chlorschwefel, der auf 0° abgekühlt ist.

Vierfach-Chlorschwefel, Schwefeltetrachlorid: SCl^4. Sehr unbeständige, gelbbraune Flüssigkeit, erhalten durch Sättigung von Einfach-Chlorschwefel mit Chlor bei — 20 bis 22°.

Die Chlorverbindungen des Selens und Tellurs haben eine den Schwefelverbindungen entsprechende Zusammensetzung.

Von Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und Schwefel sind bekannt: Schwefligsäurechlorid oder Thionylchlorid: $SOCl^2$, farblose, bei 78 bis 82° C siedende Flüssigkeit, bei Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf erwärmtes Phosphorpentachlorid oder von Schwefelsäureanhydrid auf Einfach-Chlorschwefel bei 75 bis 80° entstehend; Schwefelsäurechlorid oder Sulfurylchlorid, SO^2Cl^2 (s. S. 205); Sulfuryloxychlorid oder Schwefelsäurechlorhydrin: $SO^2{}^{OH}_{Cl}$ (s. S. 207); Schwefeloxytetrachlorid: $S^2O^3Cl^4$, weiße, kristallinische, bei 57° schmelzende Masse, bei der Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfuryloxychlorid entstehend;

Pyrosulfurylchlorid oder **Disulfurylchlorid**: $S^2O^5Cl^2$, farblose, bei 146° siedende Flüssigkeit, gebildet bei der Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel: S^2Cl^2, auf Schwefelsäureanhydrid.

Brom, Br.

Atomgewicht 80 (*79,36 H = 1; 79,96 O = 1*), Molekulargewicht 160, einwertig.

Das Brom, dessen Name von βρῶμος: Gestank, abgeleitet ist, wurde im Jahre 1826 von **Balard** (1802 bis 1876) in Montpellier in der Mutterlauge des Mittelländischen Meerwassers entdeckt. Es findet sich nirgends in der Natur in freiem Zustande, sondern stets nur gebunden. So kommt es z. B. als Begleiter des Chlors in Verbindung mit Natrium, Kalium, Calcium und besonders mit Magnesium vor. In dieser Gestalt findet sich das Brom im Meerwasser (0,0064 Proz. oder auf 100 Tle. Chlor 0,38 Tle. Brom) und in den darin lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen, ferner in Soolquellen und den daraus gewonnenen Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen. Die Mutterlaugen z. B. von Kreuznach, Staßfurt, Schönebeck, Sligo, Tarentum, Natrona und anderen Orten Amerikas enthalten kleinere oder größere Mengen von Bromverbindungen. Sehr geringe Mengen von Brom finden sich auch in dem Chilisalpeter (**Grüneberg**), in den Steinkohlen (**Duflos**) und infolgedessen auch in dem Gaswasser. Das Wasser des Toten Meeres enthält 0,7 Proz. Brom. Sehr selten kommt das Brom als Bromsilber in der Natur vor.

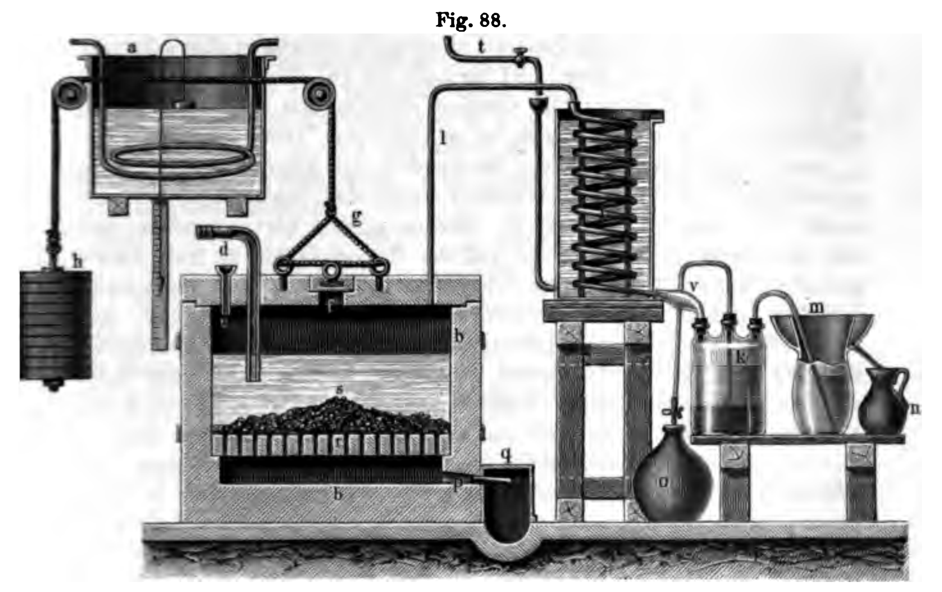
Darstellung. Das meiste Brom des kontinentalen Handels wird in **Staßfurt** aus den Mutterlaugen der Abraumsalze gewonnen; ein anderer sehr beträchtlicher Teil wird in Nordamerika aus den Mutterlaugen der Salinen fabriziert; Frankreich und England produzieren jetzt kaum noch Brom. Die Bromgewinnung in Staßfurt geschieht in folgender Weise: Die durch wiederholtes Eindampfen und Kristallisierenlassen möglichst von Chlorverbindungen befreiten Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation, welche das Brom im wesentlichen als Brommagnesium enthalten, werden in großen, würfelförmigen, aus einem Stück bestehenden Steingefäßen (*b*) (Fig. 88, aus E. **Pfeiffer**, Kaliindustrie) von etwa 3 cbm Inhalt, welche mit einer schweren, abhebbaren (durch die Vorrichtung *g*) Steinplatte verschlossen sind, mit Schwefelsäure und Braunstein zusammengebracht und die Mischung durch (durch *d*) eingeleitete gespannte Wasserdämpfe erhitzt. Das sich entwickelnde Brom entweicht durch ein in die Steinplatte eingefügtes Bleirohr (*l*) zunächst in eine gut abgekühlte Schlange von Steingut und tritt aus dieser durch einen Vorstoß aus Glas (*v*) in eine große **Woulff**sche Flasche ein, in welcher sich das Brom und Bromwasser ansammelt. Die hier nicht verdichteten Bromdämpfe werden auf Eisenabfälle, welche sich in dem Gefäß *m* befinden, geleitet, um später auf Bromkalium verarbeitet zu werden. Im Anfang entwickelt sich reines Brom, in den letzten Stadien des Prozesses dann Chlorbrom und schließlich reines Chlor. Die Operation wird unterbrochen, sobald sich die beginnende Entwickelung des Chlorbroms durch die hellere Färbung in dem Glasvorstoß anzeigt.

Das über dem Brom sich allmählich ansammelnde Bromwasser wird durch den Heber *k* von Zeit zu Zeit abgelassen und bei späteren Bromdarstellungen in den Sandsteintrog zurückgegeben. Die zu verarbeitende

Brommagnesiumlauge wird in dem mit Schwimmer versehenen Reservoir *a* **durch eine Dampfschlange auf 60° C vorgewärmt und dann im Verein mit der Schwefelsäure durch** *c* **auf den Braunstein** *s* **gegossen. Die entbromte Lauge fließt schließlich durch** *p* **ab.**

Das auf obige Weise gewonnene Brom, welches neben organischen Bromverbindungen (Bromoform: $CHBr^3$, Chlorbromoform: $CHBr^2Cl$, Bromkohlenstoff: CBr^4) stets wechselnde Mengen von Chlorbrom enthält, wird aus Glasretorten der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei geht das Chlorbrom zuerst über, das Bromoform usw. bleibt im Rückstande. Die letzten Reste von Chlor können aus dem Brom nur durch Rektifikation desselben über

Fig. 88.



gepulvertes Bromkalium oder über etwas Eisenbromür entfernt werden. Der bei der **Darstellung** des Broms sich vollziehende Prozeß wird durch folgende **Gleichung ausgedrückt**:

$$MgBr^2 + MnO^2 + 2H^2SO^4 = MgSO^4 + MnSO^4 + 2Br + 2H^2O$$

Brommagnesium	Mangansuperoxyd	Schwefelsäure	Magnesiumsulfat	Mangansulfat	Brom	Wasser.

In der Neuzeit ist das Verfahren der Herstellung von Brom in einigen **Fabriken auch in der Weise abgeändert worden,** daß man die bromhaltige **Lauge in Sandstein- oder Tonbehältern,** die mit Tonkugeln oder Koks gefüllt sind, **langsam von oben nach unten fließen** läßt, während man von unten **Chlorgas und Wasserdampf einströmen läßt.** Die von Brom befreite Lauge **fließt unten ab, während das frei gemachte Brom:**

$$MgBr^2 + 2Cl = 2Br + MgCl^2$$

Brommagnesium	Chlor	Brom	Chlormagnesium

oben **entweicht und in geeigneten Kondensationsapparaten** verdichtet wird. **Die deutsche Bromproduktion, begründet** von A. Frank 1865, beträgt etwa **500 000 kg.**

In Amerika wurde früher das Brom durch Destillation der bromhaltigen **Mutterlaugen mit Kaliumdichromat und** Salzsäure und Einleiten der Bromdämpfe **in Vorlagen, die mit Eisendrehspänen** gefüllt waren, gewonnen:

$$\underset{\text{Brommagnesium}}{3\,MgBr^2} + \underset{\text{Kaliumdichromat}}{K^2Cr^2O^7} + 14\,HCl = 6\,Br + 7\,H^2O + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{3\,MgCl^2} + \underset{\text{Chromchlorid}}{Cr^2Cl^6}$$

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + 2\,Br = \underset{\text{Eisenbromür.}}{FeBr^2}$$

Das so gebildete Eisenbromür wird sodann entweder auf andere Brommetalle (Bromkalium) verarbeitet oder zur Abscheidung des freien Broms nochmals mit Kaliumdichromat und Salzsäure destilliert. Zurzeit arbeitet man in Amerika meist nach deutschem Muster.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkel rotbraune, fast schwarze Flüssigkeit vom spezif. Gew. 2,97 bis 2,99 bei 15° (Wasser = 1); 79,36 (H = 1), 5,542 (Luft = 1). Obschon dasselbe erst bei 63° siedet, so verwandelt es sich doch schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in einen braunroten, erstickend riechenden, die Atmungsorgane heftig angreifenden Dampf. Bei Weißglut zeigt der Bromdampf nur ein spezif. Gew. von 3,6 (Luft = 1); hieraus scheint hervorzugehen, daß sich bei dieser Temperatur ein Teil der Brommoleküle in freie Atome gespalten hat. Bei — 7,2 bis 7,3° erstarrt das Brom zu einer kristallinischen, dunkel braunroten, schwach metallglänzenden Masse. Aus einer sehr konzentrierten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff scheiden sich bei — 90° C dunkel karminrote Nadeln von reinem Brom aus. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther löst es sich in jedem Verhältnis; in Wasser von 15° löst sich das Brom in ungefähr 33 Tln., und zwar zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Broms: Bromwasser, *Aqua Bromi s. Aqua bromata*, erleidet im Licht kaum eine Zersetzung, beim Abkühlen liefert sie, ähnlich wie das Chlorwasser, ein kristallinisches Hydrat, das Bromhydrat: $2\,Br + 10\,H^2O$ (Löwig).

In seinen chemischen Eigenschaften hat das Brom große Ähnlichkeit mit dem Chlor, nur ist seine Affinität im allgemeinen etwas schwächer als die des Chlors, so daß es aus dem Bromwasserstoff und den Brommetallen durch Chlor ausgetrieben wird. Organische Farbstoffe werden durch Brom gebleicht, jedoch schwächer als durch Chlor. Mit Metallen verbindet es sich direkt zu Brommetallen, welche je nach ihrem Bromgehalt als Bromüre oder Bromide bezeichnet werden. Die Darstellung derselben geschieht entsprechend der der Chlormetalle, s. S. 235 u. 248. Gegen Schwefelwasserstoff, gegen oxydierbare Stoffe und gegen die Hydroxyde der Alkalimetalle verhält sich das Brom ebenso wie das Chlor.

Erkennung. Freies Brom ist leicht an dem erstickenden Geruch, der braunroten Farbe, sowie an den bleichenden Eigenschaften seines Dampfes zu erkennen. Kleine Mengen färben, ebenso wie das freie Chlor, Jodkaliumstärkepapier durch abgeschiedenes Jod blau:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Brom}}{Br} = \underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Jod.}}{J}$$

Feuchtes Stärkemehl wird durch freies Brom orangegelb gefärbt.

Die Erkennung des gebundenen Broms in der Bromwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden, in Lösung Br'-Ionen liefernden Brommetallen beruht auf der Fällbarkeit derselben durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung (vgl. S. 269). Das Brom scheidet sich dabei in Gestalt von gelblichweißem, käsigem Bromsilber: AgBr, ab, welches unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak, aber leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung ist. Mercuronitrat fällt gelblichweißes Quecksilberbromür: Hg^2Br^2, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Chlor- und Bromwasser. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden ähnlich wie die unlöslichen Chlorverbindungen (s. S. 239) gekennzeichnet. Erwärmt man die Brommetalle mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrote Dämpfe von freiem Brom. Auch konzentrierte Schwefelsäure allein liefert beim Erwärmen mit Brommetallen freies Brom neben Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid:

$$KBr + H^2SO^4 = KHSO^4 + HBr$$
$$2HBr + H^2SO^4 = SO^2 + 2Br + 2H^2O.$$

Versetzt man die Lösung eines Brommetalls oder ein in Wasser fein verteiltes Brommetall tropfenweise mit Chlorwasser, so nimmt die Mischung nach dem Umschütteln, je nach der Menge des durch das Chlor frei gemachten Broms, eine gelbe bis gelbbraune Farbe an:

$$\underset{\text{Bromkalium}}{KBr} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Brom.}}{Br}$$

Schüttelt man sodann diese Flüssigkeit mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so wird das Brom mit braungelber Färbung von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Die braune Farbe dieser Lösungsmittel verschwindet wieder, sobald man dieselben mit etwas Kalilauge schüttelt, indem hierdurch Bromkalium: KBr, und Kaliumhypobromit: KBrO, gebildet werden:

$$2Br + 2KOH = KBr + KBrO + H^2O.$$

Erwärmt man letztere Flüssigkeit dann wieder mit Braunstein und Schwefelsäure, so wird von neuem freies Brom abgeschieden.

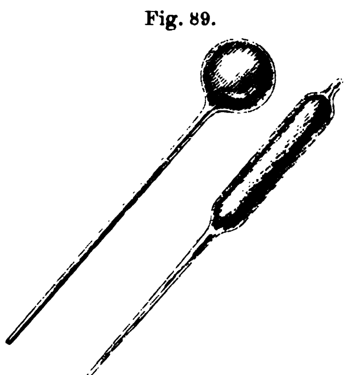
Soll Brom in kleinen Mengen, z. B. in Soolquellen, nachgewiesen werden, so muß man ein größeres Quantum derselben eindampfen, den trockenen Rückstand mit Alkohol wiederholt extrahieren, die alkoholischen Lösungen, welche die Brommetalle enthalten, eindampfen und den Rückstand dann in vorstehender Weise auf Brom prüfen.

Die Gegenwart von Chlormetallen hindert die Erkennung der Brommetalle nicht, wohl aber unter Umständen die der Jodmetalle. Um Brom neben Chlor und Jod nachzuweisen, bedient man sich daher des abweichenden Verhaltens, welches das aus salpetersaurer Lösung durch überschüssiges Silbernitrat gefällte Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Ammoniak zeigt. Digeriert man das frisch gefällte, gut ausgewaschene Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Ammoniaklösung, so wird nur das Brom- und Chlorsilber gelöst, wogegen das darin fast unlösliche gelbe Jodsilber zurückbleibt. Aus der abfiltrierten ammoniakalischen Lösung läßt sich dann durch Übersättigen

derselben mit Salpetersäure das Chlor- und Bromsilber wieder abscheiden und in letzterem das Brom durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und wenig Chlorwasser, wie oben angegeben, erkennen. Auch durch Destillation mit Eisenchlorid, welches nur die Jodmetalle und nicht die Brommetalle zerlegt, oder durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Palladiumchlorür, wodurch alles Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, läßt sich das Jod vor der Prüfung auf Brom entfernen.

Fügt man ferner der wässerigen Lösung eines Brom-, Jod- und eventuell auch Chlormetalles etwas Schwefelkohlenstoff und hierauf unter Umschütteln tropfenweise Chlorwasser zu, so wird zunächst das Jod ausgeschieden und von dem Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe gelöst, bei weiterem Zusatz von Chlorwasser und kräftigem Schütteln verschwindet allmählich die violette Farbe, um schließlich bei Gegenwart von Brom einer Braunfärbung Platz zu machen.

Fig. 89.



Die quantitative Bestimmung des freien Broms ist in einer ähnlichen Weise auszuführen wie die des freien Chlors, und zwar derartig, daß man das in einem Glaskügelchen (Fig. 89) abgewogene Brom in eine überschüssige Lösung von Jodkalium bringt, das Kügelchen vorsichtig zerdrückt und dann das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Je 1 ccm letzterer Lösung (s. S. 244) entspricht 0,0127 g Jod bezüglich 0,008 g Brom. Das Abwiegen des Broms ist in der Weise auszuführen, daß man das trockene, gewogene Glaskügelchen mit der Spitze in das Brom eintaucht, alsdann die Luft aus dem Kügelchen durch Erwärmen austreibt und so bei dem Abkühlen eine teilweise Füllung desselben mit Brom bewirkt. Die Spitze ist alsdann in der Flamme zuzuschmelzen und die Kugel von neuem zu wägen.

Ist das untersuchte Brom chlorhaltig, so läßt sich die Menge desselben nicht unmittelbar aus der Menge des ausgeschiedenen Jods berechnen, da auch das gleichzeitig vorhandene Chlor, ebenso wie das Brom, Jod aus dem Jodkalium abscheidet. In diesem Falle läßt sich die Menge des Chlors und Broms nach nachstehenden Gleichungen ermitteln (Bunsen).

Ist A die Menge des angewendeten wasserfreien, chlorhaltigen Broms, B die Menge des hierdurch ausgeschiedenen Jods und x die Menge des in A vorhandenen Chlors, so ergibt sich letzteres als:

$$x = \frac{B - \frac{J}{Br} \cdot A}{\frac{J}{Cl} - \frac{J}{Br}} = \frac{B - 1{,}5875 \, . \, A}{1{,}990} \, .$$

Die Menge des Broms beträgt dann $A - x$. Vgl. auch S. 270, sowie Bromammonium.

Die maßanalytische Bestimmung des Broms im Bromwasser ist in der gleichen Weise auszuführen wie die des Chlors im Chlorwasser (siehe dort).

Die quantitative Bestimmung des Broms in den Brommetallen geschieht in analoger Weise wie die des Chlors in den Chlormetallen (siehe S. 239), indem das Brom durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer

Lösung in Bromsilber, AgBr, übergeführt wird. Es gelten auch hier die bei der Bestimmung des Chlors erörterten Vorsichtsmaßregeln, nur ist das schließlich zur Wägung zu bringende Bromsilber zuvor nicht mit Salzsäure und Salpetersäure, sondern naturgemäß mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure oder mit Salpetersäure und etwas Bromwasser zu befeuchten und einzutrocknen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(188)}{AgBr} : \underset{(80)}{Br} = \text{Gefundene Menge } AgBr : x.$$

Soll Brom neben Chlor gewichtsanalytisch bestimmt werden, so pflegt dies indirekt in folgender Weise zu geschehen: Man fällt mit Silbernitratlösung Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, sammelt den Niederschlag, vor Licht geschützt, auf einem gewogenen Filter, wäscht gut aus, trocknet anfänglich im Trichter, schließlich im Tiegel oder Wägegläschen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt so nach Abzug des Filtergewichts die Summe von AgCl + AgBr. Diese Operationen sind jedoch bei Abschluß der reduzierenden Einwirkung des Lichts, also möglichst im Dunkeln, auszuführen. Die Herstellung eines gewogenen, d. h. eines bei 100° getrockneten, dem Gewicht nach bekannten Filters geschieht in der Weise, daß man ein Filter entsprechender Größe zusammengefaltet in einen gewogenen Tiegel bringt, dasselbe zwei Stunden lang bei 100° trocknet, es dann in dem gut bedeckten Tiegel im Exsikkator erkalten läßt und schließlich Filter und Tiegel wägt. Hierauf wird Tiegel und Filter nochmals bei 100° einige Zeit getrocknet, nach dem Erkalten abermals gewogen und dies so lange fortgesetzt, bis das Gewicht ein konstantes geworden ist. Das Trocknen des auf einem derartigen Filter gesammelten Niederschlages geschieht zunächst im Trichter, dann ebenfalls in dem gewogenen Tiegel bei 100° bis zum konstanten Gewicht. An Stelle des Tiegels läßt sich zur Herstellung eines gewogenen Filters auch vorteilhaft ein leichtes, dünnwandiges mit Glasstopfen verschließbares Gläschen (Wägegläschen) verwenden.

Hat man auf diese Weise die Summe von AgCl + AgBr ermittelt, so bringt man einen beliebigen Teil des Niederschlages von dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt schwach bis zum ruhigen Schmelzen, läßt erkalten und wägt zur Ermittelung des angewendeten Quantums AgCl + AgBr. Hierauf vertauscht man den Deckel des Tiegels mit einem durchlöcherten Porzellandeckel, erhitzt das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang in einem langsamen, trockenen Chlorstrom, welchen man durch ein spitz zugehendes Glas- oder Porzellanrohr bis nahe auf die Oberfläche des Niederschlages leitet, zum Schmelzen (schwache Rotglut) und wägt, nachdem der Tiegel erkaltet und das darin befindliche Chlor durch Luft ersetzt ist. Diese Operation ist alsdann noch einmal 10 Minuten lang zu wiederholen, um zu sehen, ob noch eine Gewichtsveränderung stattfindet. Sollte letzteres der Fall sein, so muß die Operation ein drittes Mal wiederholt werden. Der Rückstand besteht aus reinem Chlorsilber.

Die Berechnung des Broms und Chlors aus den so erzielten Daten geschieht in nachstehender Weise: Angenommen, die Summe von AgCl und AgBr habe 1,5 g, der Gewichtsverlust, nach dem Schmelzen und darauf folgendem Erhitzen von 1,0 g dieses Gemisches im Chlorstrom, habe 0,08 g betragen. Da letztere Gewichtsabnahme nichts anderes ist als die Differenz zwischen der zuerst vorhanden gewesenen Menge von Bromsilber und dem daraus erzeugten Chlorsilber, so muß sich die Menge AgBr berechnen lassen, indem man ansetzt: Differenz zwischen dem Molekulargewicht des Bromsilbers (AgBr = 188) und dem des Chlorsilbers (AgCl = 143,5): 188 — 143,5

= 44,5, zu dem Molekulargewicht des Bromsilbers wie jene Gewichtsabnahme zu x; also:

$$44{,}5 : 188 = 0{,}08 : x; \quad x = 0{,}338.$$

In 1 g jenes Gemenges von AgCl und AgBr sind also enthalten 0,338 g AgBr und 1 — 0,338 = 0,662 g AgCl, in der Gesamtmenge von 1,5 g AgCl + AgBr mithin 0,507 g AgBr und 0,993 g AgCl.

Diese Methode gibt jedoch nur genaue Resultate, wenn die Menge des Broms nicht zu gering ist. Ist letzteres der Fall, wie z. B. bei der Untersuchung von Salzsolen, so ist es zunächst nötig, das Brom möglichst zu konzentrieren. Dies geschieht, indem man ein größeres, abgemessenes oder abgewogenes Quantum der betreffenden Flüssigkeit zunächst mit Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch macht, die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne eindampft, den Rückstand wiederholt mit Alkohol von 90 Proz. digeriert, den alkoholischen Auszug verdunstet und den so verbleibenden Rückstand dann erst mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung fällt. Auch bei tropfenweisem Zusatz von Silbernitratlösung zu der mit Salpetersäure angesäuerten, schwach bromhaltigen Flüssigkeit, bis bei starkem Umrühren eine rein weiße Ausscheidung erfolgt, scheidet sich zunächst nur das Brom als AgBr neben wenig Chlorsilber aus.

Anwendung. Das Brom dient zur Darstellung der Brommetalle (Bromkalium usw.), sowie als Desinfektions- und als Oxydationsmittel an Stelle von Chlor.

Prüfung. Die Reinheit des käuflichen Broms ergibt sich durch folgendes Verhalten:

1. Flüchtigkeit. Einige Tropfen Brom auf einem Uhrglase freiwillig verdunstet dürfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

2. Bromoform, Bromkohlenstoff. Einige Tropfen Brom in überschüssige Natronlauge eingetragen, müssen sich vollkommen klar lösen. Organische Bromverbindungen scheiden sich allmählich in schweren öligen Tropfen ab; in geringerer Menge lassen sich dieselben durch den chloroformartigen Geruch der Flüssigkeit erkennen:

$$2\,Br + 2\,NaOH = NaBr + NaBrO + H^2O.$$

3. Jod. Eine wässerige Lösung des Broms (1 : 30) werde mit überschüssigem Eisenpulver digeriert und die filtrierte Flüssigkeit dann folgendermaßen geprüft:

a) mit Wasser verdünnt gebe sie nach Zufügung von einigen Tropfen Salzsäure, von etwas Stärkekleister und einem Tropfen sehr verdünnter Kaliumnitritlösung keine Blaufärbung;

b) in einem Reagenzglas mit etwas Eisenchloridlösung gemischt und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, dürfen diese Lösungsmittel nach dem Absetzen nicht violettrot, bezüglich darf zugefügte Stärkelösung nicht blau gefärbt erscheinen.

4. Chlor (Chlorbrom). Da das käufliche Brom stets kleine Mengen von Chlor enthält, so ist der Nachweis des letzteren in quantitativer Weise zu führen. Zu diesem Zwecke unterwerfe man dasselbe nach vorhergegangener sorgfältiger Entwässerung mittels Chlorcalcium und darauf folgender Rektifikation in einer langhalsigen, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte der direkten Titration (vgl. S. 268), oder man führe einfach das zu prüfende Brom direkt (etwa 5 g) in Bromammonium über und prüfe letzteres durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (s. *Ammonium bromatum*). Ein Chlorgehalt bis zu 0,5 Proz. ist nicht zu beanstanden.

Bromum solidificatum. Unter dieser Bezeichnung gelangt ein inniges Gemisch von flüssigem Brom mit Kieselgur zu Desinfektionszwecken in den Handel, welches durch Pressen in Würfel- oder Stäbchenform gebracht ist.

Wasserstoffverbindungen des Broms.

Das Brom liefert, ebenso wie das Chlor, nur eine Wasserstoffverbindung, den Bromwasserstoff: HBr.

Bromwasserstoff: HBr.

Molekulargewicht: 81. (*80,36 H = 1; 80,97 O = 16.*)
(In 100 Tln., **Br**: 98,75; **H**: 1,25.)

Abweichend vom Chlorwasserstoff entsteht diese Verbindung nicht, wenn ein Gemisch aus Brom und Wasserstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, dagegen findet eine direkte Vereinigung gleicher Volume jener beiden Gase bei höherer Temperatur statt, namentlich leicht bei Gegenwart von fein verteiltem Platin. Auch beim Einsenken einer Wasserstoffflamme in Bromdampf wird reichlich Bromwasserstoff gebildet. Aus Bromnatrium oder einem anderen Brommetall kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure nicht dargestellt werden, da ein Teil des gebildeten Bromwasserstoffs sich mit der Schwefelsäure unter Bildung von Brom, Schwefligsäureanhydrid und Wasser zersetzt (s. S. 267). Wendet man jedoch an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure eine solche vom spezif. Gew. 1,410 oder konzentrierte Phosphorsäure an, so resultiert nahezu reines Bromwasserstoffgas. Am geeignetsten wird der Bromwasserstoff bereitet durch Zerlegung von Bromphosphor mit Wasser.

Darstellung. a) Zu diesem Zweck bringt man in einen Kolben ein Gemisch aus 1 Tl. roten Phosphors mit 2 Tln. Wasser und läßt hierauf 12 Tle. Brom, welche sich in einem kleinen Scheidetrichter befinden (Fig. 90), allmählich zutropfen. Anfangs verursacht jeder hineinfallende Tropfen eine von Lichterscheinung begleitete schwache Verpuffung. Sobald jedoch erst eine größere Menge Bromwasserstoff erzeugt ist, findet eine ruhige Entwickelung dieses Gases statt, welches man, um es von freiem Brom zu befreien, durch ein U-förmiges, mit Glasscherben und feuchtem, gewöhnlichem Phosphor gefülltes Rohr leitet. Ist alles Brom eingetragen, so befördert man die Entwickelung des Bromwasserstoffs durch gelindes Erwärmen. Um die Bildung von Bromphosphonium: PH^4Br, einzuschränken, sind die Mengenverhältnisse entsprechend folgender Gleichung zu wählen:

Fig. 90.



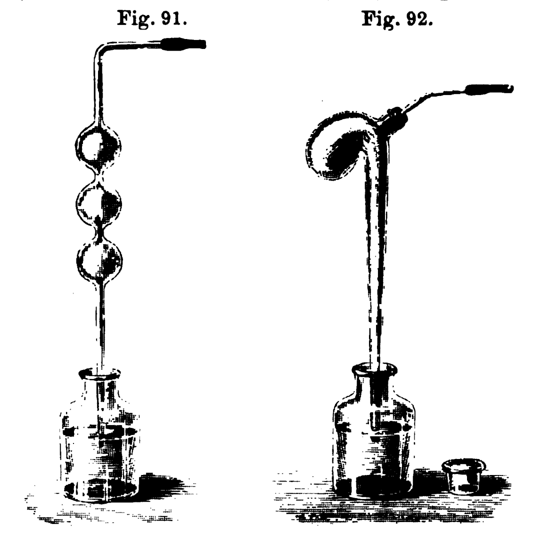
$$\underset{\text{Phosphor}}{P} + \underset{\text{Brom}}{5\,Br} = \underset{\text{Phosphorbromid}}{PBr^5}$$

$$\underset{\text{Phosphorbromid}}{PBr^5} + 4\,H^2O = 5\,HBr + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{H^3PO^4}$$

Leitet man das entwickelte Bromwasserstoffgas zur Darstellung von wässeriger Bromwasserstoffsäure in Wasser, so hat man zu beachten, daß letzteres nicht in den Entwickelungsapparat zurücksteigt. Man verbindet daher zweckmäßig das U-förmige Rohr mit einem Kugelrohr (Fig. 91), welches nur wenige Millimeter in das absorbierende Wasser eintaucht, oder mit einer Retorte, welche in gleicher Weise mit dem Wasser in Berührung ist (Fig. 92).

b) Obige Darstellungsmethode des Bromwasserstoffs kann zweckmäßig in der Weise modifiziert werden, daß man in den trockenen Entwickelungskolben (Fig. 90) zunächst eine 1 cm hohe Schicht von flüssigem Paraffin (*Paraffinum liquidum Pharm. germ.*) bringt, dann ein gewogenes Quantum zerkleinerten, gewöhnlichen gelben Phosphors, den man zuvor sorgfältig zwischen Fließpapier vorsichtig abgetrocknet hat, in dieselbe einträgt und hierauf unter Abkühlung die zur Überführung des Phosphors in Phosphorbromid erforderliche Brommenge aus dem Scheidetrichter langsam zufließen läßt (auf 10 g Phosphor 125 g Brom). Ist alles Brom zugefügt, so bringt man die zur Zersetzung des gebildeten Phosphorbromids erforderliche Menge Wasser in den Scheidetrichter (30 g Wasser auf obige Mengen), läßt dasselbe tropfenweise zufließen und erhitzt, nachdem die Entwickelung des Bromwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur nachläßt, schließlich den Entwickelungskolben im Wasserbade. Das U-förmige Rohr (s. Fig. 90) kann hier durch eine kleine, leere, trockene Drechselsche Waschflasche ersetzt werden. Die Menge des zur Absorption des gebildeten Bromwasserstoffs bestimmten Wassers hängt ab von der Konzentration der darzustellenden Bromwasserstoffsäure. Zur Gewinnung einer Säure von 25 Proz. HBr lege man für obige Mengenverhältnisse 145 g Wasser vor. Sollte die so gewonnene Bromwasserstoffsäure phosphorhaltig sein (s. unten), so ist dieselbe durch Destillation aus einer Retorte, welche mit anliegender, durch Wasser gekühlter Vorlage versehen ist, noch im Sandbade oder auf dem Drahtnetze zu rektifizieren (Crismer).

Fig. 91. Fig. 92.



Zur Gewinnung der offizinellen Bromwasserstoffsäure kann man auch zu einem Gemisch aus 10 Tln. roten Phosphors und 145 Tln. Wasser, welches sich in einer tubulierten Retorte befindet, allmählich 125 Tle. Brom zufügen und das Gemisch dann, nach dem Verschwinden des Broms,

destillieren. Das Destillat ist, nötigenfalls unter Zusatz einer geringen Menge roten Phosphors, zu rektifizieren.

c) Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Bromkalium übergießt man letzteres (100 g) in gepulvertem Zustande in einer tubulierten, mit Vorlage versehenen Retorte (siehe Salpetersäure) mit 150 ccm Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,41, erwärmt unter Umschwenken bis zur Lösung des Salzes und destilliert dann im Sandbade, bis der Rückstand fest wird. Die auf diese Weise gewonnene Säure ist in dem gleichen Apparat, nötigenfalls unter Zusatz einer geringen Menge roten Phosphors, zu rektifizieren. Hierbei geht anfänglich sehr verdünnte Säure, allmählich jedoch Säure von 48 Proz. HBr über.

d) Eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff läßt sich auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in gesättigtes Bromwasser. Ist die Bromfärbung verschwunden, so fügt man wiederholt der Flüssigkeit eine neue Menge von Brom zu. Die farblose Flüssigkeit ist schließlich von dem ausgeschiedenen Schwefel abzugießen bzw. durch Asbest abzufiltrieren, durch gelindes Erwärmen von H^2S zu befreien und dann zu destillieren. Wird hierbei eine größere Menge Brom auf einmal angewendet, so scheidet sich, namentlich bei Gegenwart von wenig Wasser, neben Schwefel auch Bromschwefel: S^2Br^2, als braune, ölige Flüssigkeit aus.

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, dem Chlorwasserstoff sehr ähnliches Gas vom spezif. Gew. 2,8 (Luft = 1), 40,18 (H = 1). Durch starken Druck und niedrige Temperatur (— 73°) verdichtet er sich zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche schließlich (— 120°) kristallinisch erstarrt. 1 Liter Bromwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,6167 g. In Wasser ist der Bromwasserstoff leicht löslich zu einer stark sauren, die farblosen Ionen $H^{\cdot}$ und Br' enthaltenden Flüssigkeit, welche Bromwasserstoffsäure (*Acidum hydrobromicum, Acidum hydrobromatum*) genannt wird. 1 Vol. Wasser von 10° löst nach Berthelot etwa 600 Vol. Bromwasserstoffgas. Die bei 0° gesättigte Säure enthält 82,02 Proz. HBr; sie besitzt das spezif. Gew. 1,78 und entspricht der Formel $HBr + H^2O$. Unterwirft man wässerige Bromwasserstoffsäure der Destillation, so geht, ähnlich wie bei der Chlorwasserstoffsäure, je nach der Konzentration erst Wasser oder Bromwasserstoffgas über, bis eine bei 125 bis 126° konstant siedende, etwa 48 Proz. HBr enthaltende Säure vom spezif. Gew. 1,49 bei 14°, entsprechend der Formel $HBr + 5H^2O$, gebildet ist. Ein kristallinisches, bei — 11° C schmelzendes Hydrat $HBr + 2H^2O$ entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine konzentrierte, durch eine Kältemischung auf — 20° C abgekühlte Bromwasserstoffsäure.

Bei Berührung mit der Luft, namentlich im Licht, bräunt sich die wässerige Bromwasserstoffsäure infolge teilweiser Oxydation und dadurch bedingter Abscheidung von Brom:

$$2HBr + O = H^2O + 2Br.$$

Anwendung. Die Bromwasserstoffsäure findet mit einem Gehalt von 25 Proz. HBr arzneiliche Anwendung.

Offizinelle Bromwasserstoffsäure.

Acidum hydrobromicum.

Unter obigen Bezeichnungen läßt die *Pharmac. germ.*, *Ed. IV*, eine wässerige, 25 Proz. HBr enthaltende Bromwasserstofflösung vom spezif. Gew. 1,208 bei 15° C arzneilich anwenden.

Zur Darstellung einer solchen Säure wendet man am geeignetsten das im vorstehenden beschriebene Verfahren b) an.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der offizinellen Bromwasserstoffsäure kennzeichnet sich zunächst durch die Farblosigkeit, die Flüchtigkeit und das richtige spezif. Gew.: 1,208 bis 1,209 bei 15° C. Sie sei frei von Brom (damit geschütteltes Chloroform bleibe ungefärbt), von Metallen und von Schwefelsäure (s. Salzsäureprüfung), sowie von Jodwasserstoffsäure (damit geschütteltes Chloroform bleibe auch nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung ungefärbt).

Chlorwasserstoffsäure. Da das Brom stets kleine Mengen von Chlorbrom enthält, so wird die daraus dargestellte Bromwasserstoffsäure auch immer etwas Chlorwasserstoffsäure enthalten. Der Gehalt hieran erreiche in der offizinellen Bromwasserstoffsäure jedoch kaum 0,25 Proz. HCl. Zur Ermittelung des Gehalts an Chlorwasserstoff sättige man 10 g der zu prüfenden Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak, dampfe die Lösung, unter zeitweiligem Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit, zur Trockne und prüfe das restierende Bromammonium maßanalytisch, wie dort angegeben ist. Letzteres enthalte höchstens 1 Proz. Chlorammonium; 0,3 g davon dürfen daher nicht mehr als 30,9 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat zur Ausfällung gebrauchen (siehe Bromammonium).

Nach der *Pharmac. germ.*, *Ed. IV*, sollen 3 g der zu prüfenden Bromwasserstoffsäure (genau gewogen) mit Ammoniakflüssigkeit genau gesättigt und diese Lösung dann zu 100 ccm verdünnt werden. 10 ccm dieser Bromammoniumlösung = 0,075 g HBr oder 0,09074 g NH^4Br sollen alsdann, unter Anwendung von Kaliumchromatlösung als Indikator, nicht mehr als 9,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung gebrauchen (vgl. Bromammonium). 0,075 g chlorfreier Bromwasserstoff = 0,09074 g chlorfreies Bromammonium würden unter diesen Bedingungen 9,26 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zur Ausfällung gebrauchen.

Zur Prüfung auf phosphorhaltige Verbindungen koche man 1 ccm der Bromwasserstoffsäure mit 1 ccm Salpetersäure einige Minuten und prüfe alsdann diese Flüssigkeit auf Phosphorsäure. Zu diesem Zwecke übersättige man dieselbe mit Ammoniak, füge wenig Magnesiumsulfatlösung zu und lasse die Mischung sechs Stunden stehen. Es zeige sich keine kristallinische Ausscheidung von Ammonium-Magnesiumphosphat.

Die Bestimmung des Gehalts der Bromwasserstoffsäure kann in ähnlicher Weise geschehen wie die der Chlorwasserstoffsäure (s. S. 255). 1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,081 g HBr. Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, sollen 5 ccm Bromwasserstoffsäure (= 6,04 g) 18,7 ccm Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zur Sättigung gebrauchen. In letzterem Falle würden jene 6,04 g : 18,7 × 0,081 = 1,5147 g oder 25,07 Proz. HBr enthalten:

$$6,04 : 1,5147 = 100 : x; \quad x = 25,07.$$

Gehalt der Bromwasserstoffsäure bei 15°C (nach J. Biel).

Proz.	Spezifisches Gewicht	Proz.	Spezifisches Gewicht	Proz.	Spezifisches Gewicht	Proz.	Spezifisches Gewicht
1	1,0082	13	1,102	25	1,209	37	1,338
2	1,0155	14	1,110	26	1,219	38	1,350
3	1,0230	15	1,119	27	1,229	39	1,362
4	1,0305	16	1,127	28	1,239	40	1,375
5	1,038	17	1,136	29	1,249	41	1,388
6	1,046	18	1,145	30	1,260	42	1,401
7	1,053	19	1,154	31	1,270	43	1,415
8	1,061	20	1,163	32	1,281	44	1,429
9	1,069	21	1,172	33	1,292	45	1,444
10	1,077	22	1,181	34	1,303	46	1,459
11	1,085	23	1,190	35	1,314	47	1,474
12	1,093	24	1,200	36	1,326	48	1,490

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Broms.

Sauerstoffverbindungen des Broms, entsprechend den Oxyden des Chlors, sind bis jetzt nicht bekannt. Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen, deren Beständigkeit größer ist als die der entsprechenden Chlorverbindungen, sind dargestellt:

$HBrO$: Unterbromige Säure,
$HBrO^3$: Bromsäure.

Diese Säuren haben in ihren Eigenschaften Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors.

Unterbromige Säure: $HBrO$. Eine wässerige, strohgelb gefärbte, bleichend wirkende Lösung davon wird erhalten durch Schütteln von Bromwasser mit gelbem Quecksilberoxyd:

$$2HgO + 4Br + H^2O = 2HBrO + Hg^2OBr^2.$$

Die Salze der unterbromigen Säure werden Hypobromite genannt. Dieselben gleichen bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften den Hypochloriten.

Bromsäure: $HBrO^3$. Nur in wässeriger, der Chlorsäure analog zu bereitender Lösung bekannt. Durch Konzentrieren im Vakuum läßt sich eine Lösung von 50,6 Proz. $HBrO^3$, entsprechend der Formel $HBrO^3 + 7H^2O$, erhalten.

Überbromsäure: $HBrO^4$, ist bisher nicht bekannt.

Chlorbrom: $BrCl$. Chlor wird von Brom in reichlicher Menge absorbiert; es entsteht hierbei eine rotgelbe, sehr flüchtige, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser zu einem gelben, stark bleichenden Liquidum löst. Das Chlorbrom ist nur bei niedriger Temperatur (unter +10°C) beständig. Unter 0° verbindet es sich mit wenig Wasser zu einem kristallinischen Hydrat.

Bromschwefel: S^2Br^2, entsteht beim Zusammenbringen von Brom und Schwefel in berechneter Menge (s. auch S. 273). Braunrote, die Wandungen des Glases nicht benetzende Flüssigkeit, welche bei 210 bis 220° unter teilweiser Zersetzung siedet. Spezif. Gew, 2,629.

Jod, J.

Atomgewicht 127. (*125,9 H = 1; 126,97 O = 16.*)
Molekulargewicht 254, einwertig[1]).

Geschichtliches. Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois (1777 bis 1838) in Paris in der Mutterlauge einer aus der Asche von Seepflanzen bereiteten Soda entdeckt, darauf von Davy und Gay-Lussac näher untersucht und von letzterem wegen der Farbe seines Dampfes als Jod bezeichnet, abgeleitet von *ἰωειδής*: veilchenblau.

Vorkommen. Das Jod findet sich in kleiner Menge sehr verbreitet in der Natur, jedoch kommt es ebensowenig wie das Chlor und Brom, welche es fast immer begleiten, im freien Zustande vor, sondern stets nur an Metall gebunden[2]). So z. B. in vielen Solquellen, in manchen Mineralwässern, sowie im Meerwasser, aus welchem es in alle darin lebenden Pflanzen und Tiere und die davon abstammenden Produkte gelangt. — Daher der Jodgehalt im Carrageenmoos, Wurmmoos, Badeschwamm, Lebertran usw. — Auch in den meisten Flußwässern finden sich geringe Spuren von Jod; einige Binnenlandpflanzen, welche in fließenden Gewässern wachsen, wie *Menyanthes-*, *Ranunculus-*, *Oenanthe-*, *Nasturtium*-Arten, enthalten Spuren davon (van Arkum). In organischer Bindung (Thyrojodin) ist das Jod in neuerer Zeit in der Schilddrüse des Schafes (1 g frischer Schilddrüse enthält 0,26 bis 0,44 mg Jod), der Schilddrüse des Menschen und des Schweines aufgefunden (Baumann). Nach Bourcet kommen Spuren von Jod auch in den Haaren, in dem Blute und in den meisten Organen vor. Da das in diesen Organen aufgespeicherte Jod nur durch die Nahrung oder durch das Wasser in den tierischen Organismus gelangt sein kann, so muß die Verbreitung des Jods, wenn auch nur in minimaler Menge, in der Natur eine sehr große sein. Jod kommt ferner vor im Chilisalpeter (Haynes, Lembert u. a.), in einigen Steinsalzsorten (Fuchs, Henry), z. B. Hall (in Staßfurt ist bisher kein Jod gefunden), in den Steinkohlen (Duflos), in manchen Phosphoriten und Dolomiten (Rivier), im Curaçaoguano (Steffens), in dem Malachit (Autenrieth), sowie als seltenes Mineral in Verbindung mit Blei, Zink, Silber und Quecksilber.

Nach A. Gautier enthält die Luft weder freies Jod, noch flüchtige Jodverbindungen, dagegen Staub von organischen jodhaltigen Stoffen; die Luft in Paris enthält in 1000 Liter 0,0013 g J, die Seeluft in 1000 Liter 0,0167 g J.

Darstellung. Die Hauptmenge des im Handel befindlichen Jods wurde früher aus der Asche der Seepflanzen (hauptsächlich in Glasgow, Brest und Cherbourg, sowie in Norwegen) bereitet, unter denen *Fucus palmatus*, *F. vesi-*

---

[1]) Im Jodtrichlorid: JCl^3, fungiert das Jod als dreiwertiges, in der Jodsäure als fünfwertiges, in der Orthoüberjodsäure als siebenwertiges Element.

[2]) Das Mineralwasser von Woodhall Spa bei Lincoln, welches reich an Jodiden und Bromiden ist, soll geringe Mengen freien Jods enthalten (Wanklyn).

culosus, *F. crispus*, *F. nodosus*, *F. serratus*, ferner *Laminaria digitata*, *L. Cloustoni* und *L. saccharina* die wichtigsten sind. Jetzt ist diese Art der Jodgewinnung durch die Joddarstellung aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters, welche allein etwa 300000 kg pro Jahr liefert, jedoch sehr in den Hintergrund gedrängt worden. Die Asche genannter, das Jod aus dem Meerwasser anhäufender Seepflanzen, welche in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt wird, enthält 0,1 bis 0,5 Proz. Jod. Die Laminariaasche enthält viel größere Mengen von Jod als die der Fucusarten. Während man früher die Seepflanzen rasch einäscherte und so eine mehr oder minder feste, zusammengeschmolzene Masse erzielte, zieht man es jetzt mit Recht vor, die Pflanzen nur zu verkohlen. Der verkohlte Rückstand, welcher neben viel Natriumcarbonat hauptsächlich Sulfate und Thiosulfate, sowie Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die gewonnene Lauge durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen möglichst von den schwerer löslichen, kri-

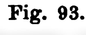
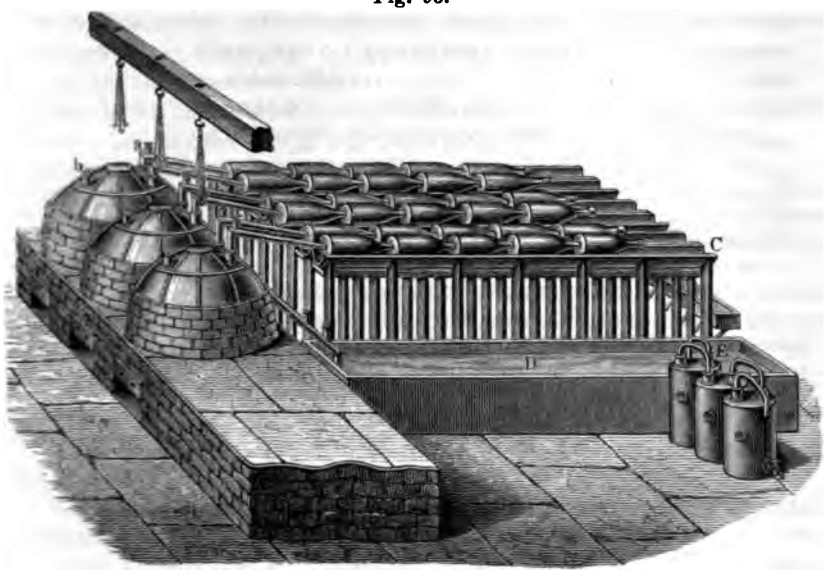


Fig. 93.



stallisierbaren Salzen befreit, während die leicht löslichen Brom- und Jodverbindungen in den Mutterlaugen bleiben. Letztere werden sodann behufs Zerlegung der noch vorhandenen Carbonate und Schwefelverbindungen mit Schwefelsäure neutralisiert, das gebildete Natriumsulfat möglichst durch Auskristallisierenlassen entfernt und die rückständige Lauge mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert (Wollaston u. a.). Die Destillation geschieht in eisernen, halbkugelförmigen, mit Bleideckel zu verschließenden Kesseln, aus denen die bei gelinder Erwärmung sich entwickelnden Joddämpfe in eine Reihe untereinander verbundener, kegelförmiger Glas- oder Steingutgefäße geleitet werden, in denen sie sich dann als feste Masse verdichten (Fig. 93):

$$2\,NaJ + MnO^2 + 3\,H^2SO^4 = 2\,NaHSO^4 + MnSO^4 + 2\,J + 2\,H^2O$$

Jodnatrium	Mangansuperoxyd	Schwefelsäure	Saures Natriumsulfat	Mangansulfat	Jod	Wasser.

Auch durch vorsichtiges Einleiten von Chlor in die auf die oben angegebene Weise erhaltene Jodlauge läßt sich das Jod in Gestalt eines schwarzen, pulverigen Niederschlages erhalten (Payen):

$$\underset{\text{Jodnatrium}}{NaJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Jod.}}{J}$$

Ein Überschuß von Chlor ist jedoch hierbei wegen der Bildung von löslichem Chlorjod zu vermeiden.

Aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters, welche das Jod in Gestalt von Natriumjodat: $NaJO^3$, enthalten, stellt man dasselbe dar, indem man letzteres zunächst durch vorsichtige Behandlung mit schwefliger Säure zu Jodnatrium reduziert, hierauf das Jod nach Persoz mittels Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür: Cu^2J^2, abscheidet (s. S. 281) und letzteres alsdann durch Erhitzen mit Braunstein oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure zerlegt.

Auch durch Behandlung der Mutterlaugen des Chilisalpeters mit saurem Natriumsulfit und Schwefligsäureanhydrid oder mit einem Gemisch aus saurem und neutralem Natriumsulfit läßt sich das Jod daraus abscheiden:

$$\underset{\text{Natriumjodat}}{2NaJO^3} + 5SO^2 + 4H^2O = 2J + \underset{\text{Saur. Natriumsulfat}}{2NaHSO^4} + 3H^2SO^4$$

$$2NaJO^3 + \underset{\text{Neutr. Natriumsulfit}}{3Na^2SO^3} + \underset{\text{Saur. Natriumsulfit}}{2NaHSO^3} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{5Na^2SO^4} + 2J + H^2O$$

Das auf die eine oder die andere Weise technisch gewonnene Rohjod wird, nachdem es durch Trocknen möglichst von Wasser befreit ist, durch Sublimation aus Steingutretorten und Verdichten in Steingutvorlagen weiter gereinigt.

Ein anderes Jodgewinnungsverfahren, welches sich namentlich im Laboratorium zur Darstellung von Jod aus Jodrückständen eignet, besteht darin, daß die genügend konzentrierte Jodlauge mit überschüssiger Eisenchloridlösung in einer mit Vorlage versehenen Retorte destilliert wird, wodurch alles Jod, nicht aber das Brom, abgeschieden wird und sich in der Vorlage verdichtet:

$$\underset{\text{Jodnatrium}}{2NaJ} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2FeCl^2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Jod.}}{2J}$$

Das verdichtete Jod ist unter Nachspülen mit Wasser auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter zu sammeln, mit wenig Wasser nachzuwaschen und nach sorgfältigem Abtropfen zwischen porösen Tonplatten oder Dachziegeln zu pressen und zu trocknen.

Enthalten die in vorstehender Weise auf Jod zu verarbeitenden Jodrückstände neben Jodmetall jodsaures Salz, so ist die Masse behufs Überführung des letzteren in Jodmetall zuvor zu glühen oder mit einer Lösung von schwefliger Säure zu digerieren.

Auch durch Erwärmen der jodhaltigen Laugen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure läßt sich das Jod abscheiden und durch darauf folgende Destillation gewinnen. Bei Anwendung letzterer Agenzien wird jedoch stets etwas Jodsäure gebildet, die zum Teil in das wässerige Destillat hineingeht.

Chemisch rein erhält man das Jod, wenn man das *Jodum resublimatum* des Handels in einer tiefen Porzellanschale, die mit einer Glasplatte oder mit einer kaltes Wasser enthaltenden Porzellanschale bedeckt ist, durch langsames Erhitzen einer nochmaligen Sublimation unterwirft und die so erhaltenen, wohl ausgebildeten Kristalle alsdann einige Zeit über Ätzkalk aufbewahrt, um die letzten Spuren von Wasser und Jodwasserstoff hinwegzunehmen.

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, schwarzgrauer, metallglänzender Stoff, welcher in rhombischen Kristallen, meistens in der Form von Tafeln und Blättern kristallisiert. Sein spezifisches Gewicht beträgt 4,948 (Wasser = 1); 125,9 (H = 1), 8,765 (Luft = 1). Es schmilzt bei 114°, siedet über 200° und bildet einen intensiv violetten, bei höherer Temperatur blauen Dampf. Im luftleeren Raume verdampft das Jod, ohne zuvor zu schmelzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Jod unter Verbreitung eines eigentümlichen, unangenehmen Geruches. Erhitzt man das Jod über 700° C, so nimmt sein spezifisches Gewicht ab, bis es bei 1500° C nur noch die Hälfte der normalen Dichte zeigt. Diese Erscheinung findet in einem vollständigen Zerfall der Jodmoleküle zu freien Jodatomen eine Erklärung (V. Meyer):

$$(JJ) = 2\,J.$$

In Wasser löst sich das Jod nur wenig zu einer bräunlichgelben, lichtbeständigen Flüssigkeit: Jodwasser, *Aqua Jodi s. Aqua jodata* (bei 10 bis 12° lösen nach Wittstein 5524 Tle. Wasser 1 Tl. Jod, nach Dietze 3750 Tle. Wasser bei 15° 1 Tl. Jod); reichlicher wird es von Wasser, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff enthält, aufgenommen. In starkem Alkohol löst sich das Jod im Verhältnis von 1 : 10 zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche als Jodtinktur im arzneilichen Gebrauche ist. In reichlicher Menge wird es ferner aufgenommen von Äther und ätherischen Ölen, und zwar mit brauner Farbe, sowie von Petroleum, Petroleumäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, von letzteren vier Lösungsmitteln mit charakteristischer violetter Farbe. Schüttelt man daher eine wässerige, freies Jod enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so wird derselben das Jod entzogen, und diese Lösungsmittel nehmen eine violette Färbung an. Mit reinem Benzol, Toluol und Eisessig gibt das Jod himbeerrot gefärbte Lösungen. Glycerin löst es im Verhältnis von 1 : 160 mit brauner, Paraldehyd mit rotbrauner Farbe. Die Verschiedenartigkeit in der Färbung, welche die Jodlösungen je nach der Natur des Lösungsmittels zeigen, wird nach Krüss und Thiele durch das Vorhandensein verschieden großer Molekülkomplexe $(JJ)^n$ bedingt. Die violett gefärbten Lösungen scheinen nur einfache Jodmoleküle (JJ) zu enthalten. Unter dem Einfluß starker Kälte geht die violette Farbe dieser Lösungen in eine braune über. Nach Beckmann und Stock werden die verschiedenen Färbungen durch die Bildung von Additionsverbindungen des Jods mit den betreffenden Lösungsmitteln verursacht.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Jods gegen Stärkemehl. Chemisch reines Jod färbt Stärke oder Stärkelösung nicht; enthält jedoch das Jod eine Spur Jodwasserstoff, wie es gewöhnlich der Fall ist, so nimmt die Stärke schon durch sehr geringe Mengen freien Jods eine intensiv blaue Farbe (Jodstärke, nach Mylius: $4\,[(C^6H^{10}O^5)^4J] + HJ$) an. Eine wässerige Lösung von chemisch reinem Jod resultiert, wenn man pulverförmiges Jod zunächst wieder-

holt mit Wasser wäscht, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt ist, und dann mit Wasser schüttelt. Da die Bildung der blauen Jodstärke an das Vorhandensein von Jodwasserstoff oder Jodkalium geknüpft ist, so wird durch Stoffe, die die Jodwasserstoffsäure oder das Jodkalium zersetzen, wie z. B. Chlor, größere Mengen von Jodsäure in saurer Lösung, Silbersalze usw., die Bildung derselben verhindert. Die Bildung der Jodstärke wird dagegen veranlaßt durch Substanzen, die Jod in Jodwasserstoff verwandeln, wie sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Zinnchlorür. Ein größerer Zusatz dieser Reduktionsmittel wirkt dagegen entfärbend, indem die blaue Jodstärke hierdurch vollständig in Stärke und Jodwasserstoff zerfällt. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke ebenfalls.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Jod große Ähnlichkeit mit dem Chlor und Brom; es besitzt jedoch eine schwächere Affinität und wird daher aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen durch Chlor und Brom ausgetrieben. Umgekehrt gestaltet sich jedoch das Verhältnis bei den Sauerstoffverbindungen, indem hier Chlor und Brom durch Jod abgeschieden werden. Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist eine verhältnismäßig schwache; es bleicht daher Pflanzenfarben bei Gegenwart von Wasser nur langsam und vermag nur stark reduzierend wirkende Stoffe zu oxydieren, z. B.:

$$SO^2 + 2H^2O + J^2 = H^2SO^4 + 2HJ.$$

Trotz dieser geringen Affinität zerstört es viele organische Stoffe (z. B. Korksubstanz) und greift in Dampfform die Schleimhäute heftig an.

Über das Verhalten des Jods gegen Kalilauge siehe Jodkalium, gegen Ammoniaklösung siehe Jodstickstoff. Trockenes Ammoniak wird von trockenem Jod reichlich absorbiert unter Bildung einer dunkelblauen, glänzenden Flüssigkeit: $2J + 3NH^3$. Oxydierend wirkende Agenzien, wie starke Salpetersäure, Kaliumpermanganat usw., führen das Jod in Jodsäure: HJO^3, über.

Die Verbindungen des Jods mit den Metallen werden, je nach der Menge des darin gebundenen Jods, als Jodüre oder Jodide bezeichnet. Ihre Darstellung geschieht in einer den Chlorverbindungen entsprechenden Weise. Bezüglich der Farbe und der Löslichkeit unterscheiden sich einige Jodmetalle sehr wesentlich von den entsprechenden Chlor- und Brommetallen, z. B. Jodquecksilber, Jodsilber, Jodpalladium.

Erkennung. Freies Jod ist mit Leichtigkeit an der violetten Farbe seines Dampfes, der Blaufärbung des Stärkekleisters oder des damit bestrichenen Papieres, sowie an der Violettrotfärbung zu erkennen, welche Schwefelkohlenstoff oder Chloroform annehmen, wenn sie mit Flüssigkeiten, die freies Jod enthalten, geschüttelt werden.

Zur Erkennung des Jods im gebundenen Zustande, in der Jodwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden J'-Ionen liefernden löslichen Jodmetallen, dient zunächst das Verhalten gegen Silbernitrat,

welches in salpetersaurer Lösung gelbes, in Salpetersäure und Ammoniak unlösliches, in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung lösliches, käsiges Jodsilber: AgJ, fällt. Mercuronitrat fällt grünlichgelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2 — unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich, unter Abscheidung von Quecksilber, in überschüssiger Jodkaliumlösung; Quecksilberoxydsalze fällen dagegen rotes Quecksilberjodid: HgJ^2 — unlöslich in Salpetersäure, farblos löslich in überschüssiger Jodkaliumlösung. Palladiumchlorür und Palladonitrat scheiden braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches, in Ammoniak lösliches Palladiumjodür: PdJ^2, ab. Eine mit wässeriger schwefliger Säure versetzte Lösung von Kupfersulfat oder ein Gemisch aus Ferrosulfat- und Kupfersulfatlösung fällen bräunlichweißes Kupferjodür: Cu^2J^2, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist:

$$2CuSO^4 + 2KJ + SO^2 + 2H^2O = Cu^2J^2 + 2KHSO^4 + H^2SO^4$$

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{2CuSO^4} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{2FeSO^4} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} = \underset{\text{Kupferjod.}}{Cu^2J^2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Ferrisulfat.}}{Fe^2(SO^4)^3}$$

Ein weiterer Nachweis von Jodmetallen basiert auf der leichten Abscheidung von freiem Jod und der darauf folgenden Erkennung desselben durch die oben angegebenen Reaktionen. Eine derartige Abscheidung bewirken Chlor, Brom (gasförmig und in Wasser gelöst), Eisenchlorid, konzentrierte Salpetersäure (namentlich wenn sie salpetrige Säure oder Stickstoffdioxyd enthält; rauchende Salpetersäure), Braunstein und Schwefelsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, auch konzentrierte Schwefelsäure allein. Fügt man daher zu einer neutralen oder schwach sauren Flüssigkeit, welche gelöstes Jodmetall enthält, mit einem Glasstabe einen Tropfen rauchende Salpetersäure oder etwas verdünnte Schwefelsäure, sowie einen Tropfen sehr verdünnter Kaliumnitritlösung und alsdann einige Tropfen verdünnten Stärkekleister, so tritt sofort eine Blaufärbung ein. Fügt man an Stelle des Stärkekleisters etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu und schüttelt die Mischung damit, so setzen sich diese Lösungsmittel rotviolett gefärbt zu Boden. Will man sich zur Abscheidung von Jod des Chlors oder des Chlorwassers bedienen, so hat man einen Überschuß davon sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls durch die Bildung von Chlorjod jene charakteristischen Reaktionen des Jods vernichtet werden.

Die in Wasser und Säuren unlöslichen Jodide lassen sich leicht durch vorsichtiges Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Natriumjodid überführen, in dessen Lösung dann das Jod nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in vorstehender Weise erkannt werden kann. Auch durch Digestion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure lassen sich die unlöslichen Jodide unter Bildung von Jodwasserstoff leicht zersetzen. Häufig genügt es zur Erkennung des Jods schon, die unlöslichen Jodide mit Eisenchloridlösung zu erwärmen, oder sie mit Braunstein oder Kaliumdichromat innig zu mischen und dem Gemisch in einem verschließbaren Gefäß konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen. Klemmt man alsdann ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier zwischen Hals und Stöpsel ein und überläßt das

Ganze einige Stunden bei gelinder Wärme der Ruhe, so macht sich selbst bei sehr geringem Jodgehalt eine Blaufärbung des Papieres bemerkbar. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Jod, wie z. B. in den Solen, Mutterlaugen, oder im Harn, so ist ein größeres Quantum dieser Flüssigkeiten zur Trockne einzudampfen, der Rückstand mit Alkohol zu digerieren und dann der Rückstand der verdampften alkoholischen Lösung zur Prüfung zu verwenden (Stärkereaktion). Bei Harn empfiehlt es sich bisweilen, den Rückstand des verdampften alkoholischen Auszuges mit etwas Natriumcarbonat zu versetzen und letzteres Gemisch zur Zerstörung der organischen Substanz zuvor vorsichtig schwach zu glühen. Sind die Mengen des Jods im Harn nicht zu klein, so gelingt der Nachweis, indem man denselben mit Schwefelsäure ansäuert, mit etwas Schwefelkohlenstoff versetzt und dann tropfenweise sehr verdünnte Kaliumnitritlösung (1 : 500) unter sanftem Umschütteln zufügt: Rotfärbung des Schwefelkohlenstoffs.

Über die quantitative Bestimmung des freien Jods s. S. 286.

Die quantitative Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen, welche bei dem Auflösen in Wasser farblose J'-Ionen liefern, kann in ähnlicher Weise wie die des Chlors und Broms mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung als Jodsilber: AgJ, geschehen. Bei der Fällung ist jedoch erst Silbernitrat und dann Salpetersäure zuzufügen, weil anderenfalls leicht freies Jod abgeschieden werden kann. Beim Schmelzen des zuvor mit wenig Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure oder etwas Jodwasser befeuchteten und darauf im Wassserbade abgedunsteten Jodsilbers, ebenso wie bei dem Verbrennen des Filters ist die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, da bei sehr starker Hitze sich etwas Jodsilber verflüchtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(235)}{AgJ} : \underset{(127)}{J} = \text{gefundene Menge } AgJ : x.$$

Die quantitative Bestimmung des Jods in den unlöslichen Jodmetallen geschieht im allgemeinen in ähnlicher Weise wie die des Chlors in den unlöslichen Chlorverbindungen (s. S. 239). Nur die Jodverbindungen des Quecksilbers sind ihrer schwierigen Zersetzbarkeit wegen auf eine etwas andere Weise zu behandeln. Die Reduktion derselben geschieht am besten durch metallisches Zink, indem man die Jodquecksilberverbindungen mit Wasser übergießt und etwas Zink und verdünnte Schwefelsäure zufügt. Nach einiger Zeit ist die Reduktion in der Kälte beendet, so daß das gebildete Jodzink abfiltriert und dann mit Silbernitrat bestimmt werden kann.

Quantitative Bestimmung von Jod neben Chlor. Ist Chlor neben Jod zu bestimmen, so wird man in einer Probe Chlor und Jod als $AgCl + AgJ$ durch Fällen mit Silbernitrat, unter Zusatz von Salpetersäure, abscheiden, dasselbe bei Abschluß des Lichtes auf einem gewogenen Filter sammeln und nach dem Trocknen bei 100° wägen (s. S. 269). Ein genau gewogener Teil dieses $AgCl + AgJ$-Niederschlages wird sodann durch Erhitzen in einem trockenen Chlorstrom, entsprechend der Bestimmung von Chlor neben Brom (s. S. 269), in Chlorsilber übergeführt und aus dem Gewichtsverlust die Menge des Jodsilbers berechnet. Angenommen, man habe 1 g $AgJ + AgCl$ erhalten, davon angewendet 0,8 g, und diese Menge habe durch die Behandlung mit Chlor 0,1 g an Gewicht verloren, so ist anzusetzen:

$$\underset{[235\ -\ 143,5]}{[AgJ - AgCl]} : \underset{235}{AgJ} = 0,1 : x \text{ oder}$$

$$91,5 : 235 = 0,1 : x; \quad x = 0,2568.$$

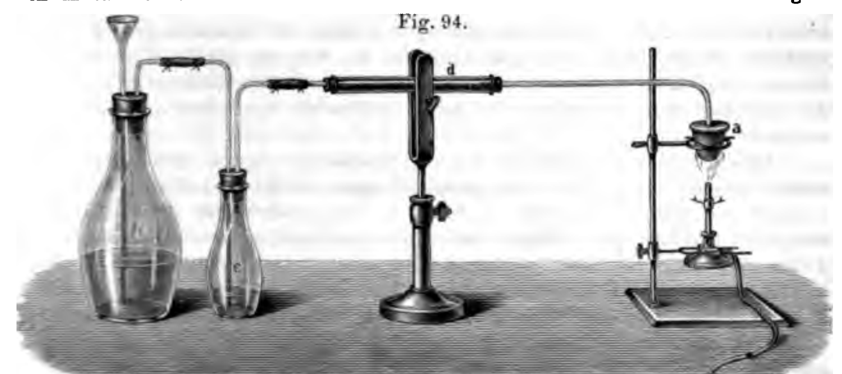
Die angewendeten 0,8 g $AgJ + AgCl$ enthalten somit 0,2568 AgJ, die Gesamtmenge von 1 g also 0,321 AgJ:

$$0{,}8 : 0{,}2568 = 1 : x; \quad x = 0{,}321;$$

1 g des gefundenen $AgJ + AgCl$ enthält also 0,321 AgJ und 0,679 $AgCl$.

Ist der Jodgehalt einer Verbindung nur gering gegen den Gehalt an Chlor, so bestimmt man besser aus einer Probe derselben die Summe von Chlor und Jod als $AgCl + AgJ$ und aus einer zweiten Probe das Jod allein durch Fällung mit Palladiumchlorür oder besser mit Palladonitrat. Die neutrale oder schwach saure Lösung wird zu diesem Behufe mit einer genügenden Menge Palladiumlösung versetzt und die Mischung 24 Stunden der Ruhe überlassen. Der schwarze Niederschlag von Palladiumjodür wird alsdann, nachdem er sich vollkommen klar abgesetzt, was bei Palladonitratlösung schnell, bei Palladiumchlorür langsam geschieht, auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Genauer sind die Resultate noch, wenn man das Palladiumjodür durch Glühen in einem trockenen Wasserstoffstrom (Fig. 94)[1]) in metallisches Palladium überführt. In letzterem Falle fällt dann das ge-

Fig. 94.



wogene Filter weg. Angenommen, aus 2 g Substanz sei an $AgJ + AgCl$ 1 g, aus 1,5 g derselben Substanz an Palladiumjodür: PdJ^2, 0,2 g; an Palladium: Pd, 0,059 g erhalten, so ist zunächst das PdJ^2 bzw. Pd auf AgJ zu berechnen:

$$\underset{360{,}5}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0{,}2 : x; \quad x = 0{,}261,$$

$$\underset{106{,}5}{Pd} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0{,}059 : x; \quad x = 0{,}261.$$

Die unter Anwendung von 1,5 g Substanz gefundene Menge PdJ^2 bzw. Pd entspricht somit 0,261 g AgJ, es müssen also in jenen 2 g Substanz, welche zur Bestimmung von $AgJ + AgCl$ verwendet waren, enthalten sein 0,348 AgJ und mithin 1 — 0,348 = 0,652 $AgCl$:

$$1{,}5 : 0{,}261 = 2 : x; \quad x = 0{,}348.$$

Quantitative Bestimmung von Brom neben Jod. Soll Brom neben Jod bestimmt werden, so sind beide Halogene zunächst aus einer

[1]) Das in *b* aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas wird durch konzentrierte Schwefelsäure, welche sich in *c*, und Chlorcalcium, welches sich in *d* befindet, getrocknet und hierauf in dem mit durchbohrtem Deckel verschlossenen Roseschen Tiegel *a*, in dem sich das Palladiumjodür und die Filterasche befindet, geleitet.

Probe durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Niederschlages auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) als $AgJ + AgBr$ zu bestimmen. Aus einer zweiten Probe wird dann das Jod durch Palladiumchlorür gefällt und als PdJ^2 oder Pd gewogen. Die Berechnung geschieht in analoger Weise, wie oben erörtert ist.

Quantitative Bestimmung von Chlor neben Brom und Jod. Zu diesem Behufe sind zwei gleiche Volume der zu untersuchenden Lösung oder auch zwei verschiedene Mengen der betreffenden Substanz in folgender Weise zu behandeln:

1. Aus einer Probe wird das Chlor, Brom und Jod zusammen bei möglichstem Lichtabschluß durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) als $AgCl + AgBr + AgJ$ bestimmt.

2. Aus einer zweiten Probe wird durch Palladonitrat das Jod gefällt und als PdJ^2 oder Pd zur Wägung gebracht. Im Filtrat von dem Palladiumjodür entfernt man das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoff und verjagt den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, sowie durch schließlichen Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung. In der abermals filtrierten Flüssigkeit ist dann das Chlor und Brom bei möglichstem Lichtabschluß durch Silbernitrat als $AgCl + AgBr$ zu bestimmen, letzteres, nachdem es auf einem gewogenen Filter zur Wägung gebracht ist, durch Erhitzen im Chlorstrom (s. S. 269) in Chlorsilber zu verwandeln und hierauf aus dem Gewichtsverlust das AgBr und weiter auch das AgCl zu berechnen.

Diese Fällung des Jods mit Palladonitratlösung ist nur anwendbar bei großen Mengen von Chlor neben kleinen Mengen von Brom und Jod — wohl in praxi der gewöhnliche Fall —. Sollte der umgekehrte Fall eintreten, also viel Brom und Jod neben wenig Chlor vorhanden sein, so ist die Fällung des Jods mit einem möglichst geringen Überschuß von Palladiumchlorür zu bewirken, das Filtrat dann, nach Entfernung des Palladiums durch Schwefelwasserstoff, mit Silbernitratlösung zu fällen und in dem erhaltenen Niederschlage nur das Bromsilber durch Erhitzen desselben im Chlorstrom aus der hierdurch bewirkten Gewichtsdifferenz zu berechnen. Kennt man das Gewicht von $AgCl + AgBr + AgJ$, ferner die Menge des Jods als PdJ^2 oder Pd, welche sich leicht, wie oben erörtert, auf AgJ umrechnen läßt, ferner den Gehalt an AgBr, so ergibt sich AgCl aus der Differenz.

Angenommen, 1,0 g Substanz habe 0,7073 g $AgCl + AgBr + AgJ$ ergeben, ferner haben 1,5 g derselben Substanz 0,2 g PdJ^2 oder 0,059 g Pd, das Filtrat davon 0,8 g $AgCl + AgBr$ geliefert und 0,7 g des letzteren haben im Chlorstrom 0,05 an Gewicht verloren, so ist die Berechnung folgende:

$$\underset{360,5}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0,2 : x; \quad x = 0,261.$$

1,5 g Substanz geben somit 0,261 g AgJ, 1 g Substanz also 0,174 g AgJ:

$$1,5 : 0,261 = 1 : x; \quad x = 0,174\ (AgJ).$$

Ferner sind, wie bereits erwähnt, von dem in dem Filtrat gefundenen 0,8 g $AgBr + AgCl$ 0,7 g mit Chlor behandelt und haben 0,05 g an Gewicht verloren, es ergibt sich daher die entsprechende Menge AgBr:

$$\underset{(44,5)}{188 - 143,5} : 188 = 0,05 : x; \quad x = 0,211\ (AgBr).$$

0,7 g $AgBr + AgCl$ enthalten also 0,211 g AgBr; 0,8 g $AgBr + AgCl$, entsprechend 1,5 g der zu prüfenden Substanz, enthalten daher 0,2411 AgBr und 0,8 — 0,2411 = 0,5589 AgCl:

$$0,7 : 0,211 = 0,8 : x; \quad x = 0,2411\ (AgBr).$$

Die so ermittelten Mengen von $AgCl$ und $AgBr$ sind nun noch auf die Menge Substanz umzurechnen, welche zur Bestimmung von $AgCl + AgBr + AgJ$ verwendet war, in diesem Beispiel also auf 1,0 g:

a) $1{,}5 : 0{,}2411 = 1 : x; \quad x = 0{,}1607$ (AgBr);

b) $1{,}5 : 0{,}5588 = 1 : x; \quad x = 0{,}3726$ (AgCl).

1 g der zu untersuchenden Substanz hat also ergeben 0,174 g AgJ, 0,1607 g AgBr, 0,3726 g AgCl = 0,7073 g $AgJ + AgBr + AgCl$. Die gleiche Menge $AgJ + AgBr + AgCl$ wurde in diesem Falle, wo das Jod mit Palladonitrat gefällt war, nur zur Kontrolle durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt.

Sollten die Mengen an Brom und Jod verschwindend klein gegen die des Chlors sein, wie z. B. in Mineralwässern usw., so ist ein größeres, abgemessenes Quantum der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Trockne zu dampfen, der Rückstand mit Alkohol zu digerieren und dieser an Brom und Jod angereicherte Auszug dann nach dem Verjagen des Alkohols in vorstehender Weise zu behandeln.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods im Harn dampfe man 100 bis 500 ccm davon unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat ein, verkohle den Rückstand vorsichtig, extrahiere denselben hierauf vollständig mit Wasser, dampfe den Auszug (*A*) zunächst in einer Schale, dann direkt in einem Rundkölbchen auf ein kleines Volumen ein, säuere die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, füge konzentrierte Ferrisulfatlösung zu und destilliere, bis keine Entwickelung von Joddämpfen mehr zu bemerken ist. Letztere sind in vorgelegter Jodkaliumlösung aufzufangen (vgl. Braunsteinanalyse). Das übergegangene Jod ist schließlich durch Titration mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen (s. S. 166), von der 1 ccm 0,00127 g Jod entspricht.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Jods im Harn versetze man obigen Auszug (*A*) oder 100 bis 500 ccm des zu prüfenden, filtrierten Harns mit einer zur Ausfällung des Jods genügenden Menge Silbernitratlösung und säuere hierauf mit Salpetersäure stark an. Da das Jodsilber zuerst ausfällt, so ist es unnötig, Silbernitrat so lange zuzufügen, bis hierdurch überhaupt keine Fällung mehr hervorgerufen wird, vielmehr genügt hierzu schon eine verhältnismäßig kleine Menge desselben. Das ausgeschiedene Jod- und Chlorsilber werde unter Abschluß des Lichtes auf einem gewogenen Filter (siehe S. 269) gesammelt, ausgewaschen, bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet und gewogen (im Wägegläschen). In einem aliquoten Teile dieses $AgJ + AgCl$ werde hierauf die Menge des AgJ durch schwaches Glühen in einem trockenen Chlorstrom (vgl. S. 269) bestimmt und hieraus schließlich die Menge des Jods berechnet (s. S. 282).

Das Jod kann in dem aus $AgCl + AgJ$ bestehenden Niederschlage auch derartig bestimmt werden, daß man denselben, nach dem Auswaschen, mit dem Filter in ein Becherglas bringt und ihn mit 8 ccm Wasser, 4 ccm Schwefelsäure von 25 Proz. und 2 g Zinkpulver gut bedeckt digeriert. Nach beendeter Reduktion filtriert man die Mischung durch ein kleines Filter in ein Rundkölbchen, wäscht wiederholt mit kleinen Mengen warmen Wassers nach, fügt 10 ccm konzentrierter Ferrisulfatlösung zu und treibt schließlich das Jod durch Destillation (s. oben) aus.

Anwendung. Das Jod findet sowohl als solches, als auch in Gestalt seiner Metallverbindungen, sowie von Jodoform und anderen organischen Jodpräparaten vielfache arzneiliche Anwendung. Sehr große Mengen von Jod dienen in der Farbenindustrie zur Herstellung von Alkyljodiden, mit deren Hilfe sich die mannigfaltigsten Teerfarb-

stoffe gewinnen lassen. Auch in der wissenschaftlichen Chemie und in der Photographie finden Jod und Jodmetalle Verwendung.

Prüfung des Jods. Das käufliche Jod soll nur in Gestalt des resublimierten Präparates, also nur in lockeren, nicht zusammenbackenden (Wassergehalt) Tafeln arzneiliche Verwendung finden. Außer durch das Äußere charakterisiert sich die gute Beschaffenheit desselben durch folgendes Verhalten:

Flüchtigkeit. Einige Blättchen auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, hinterlassen keinen wägbaren Rückstand.

Löslichkeit. In einer wässerigen Lösung der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Natriumthiosulfat muß es sich vollkommen klar und farblos lösen (Graphit usw.):

$$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) + 2J = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$

Natriumthiosulfat (496); J (254); Jodnatrium; Natriumtetrathionat.

Auch mit Schwefelkohlenstoff liefere es eine klare, keine Wassertröpfchen absondernde Lösung.

Chlor. 0,5 g zerriebenen Jods werden mit 10 ccm Wasser einige Zeit geschüttelt, die Lösung filtriert, mit 1 bis 2 ccm chlorfreien Salmiakgeistes und mit sechs Tropfen Silbernitratlösung (1 : 20) versetzt. Nach dem Absetzen und Filtrieren resultiere ein Filtrat, welches auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure nur eine schwache weißliche Trübung von Chlorsilber erleidet.

Jodcyan. Das nicht resublimierte englische Jod, welches in pulverigen Massen im Handel vorkommt, enthält nicht selten neben anderen Verunreinigungen Jodcyan: JCN. Um dieses nachzuweisen, schüttelt man 0,5 g des zu prüfenden Jods mit Wasser, filtriert, entfärbt das Filtrat mit einigen Tropfen wässeriger schwefliger Säure und fügt sodann etwas Eisenvitriol-, etwas Eisenchloridlösung und hierauf Kali- oder Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu. Alsdann erwärmt man die Mischung gelinde, versetzt sie mit Salzsäure im Überschuß und erwärmt abermals gelinde. Ist Jodcyan vorhanden, so zeigt sich eine blaugrüne Färbung, welche sich allmählich als blauer Niederschlag (Berlinerblau) absetzt:

$$CNJ + 2H^2O + SO^2 = CNH + HJ + H^2SO^4$$

Jodcyan; Cyanwasserstoff

$$CNH + KOH = KCN + H^2O$$

Cyanwasserstoff; Kaliumhydroxyd; Cyankalium; Wasser

$$6KCN + FeSO^4 = K^4Fe(CN)^6 + K^2SO^4$$

Cyankalium; Ferrosulfat; Ferrocyankalium; Kaliumsulfat

$$3K^4Fe(CN)^6 + 2Fe^2Cl^6 = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 12KCl$$

Ferrocyankalium; Eisenchlorid; Berlinerblau; Chlorkalium.

Der schließliche Zusatz von Salzsäure im Überschuß geschieht nur, um das Eisenoxyduloxyd, welches aus den überschüssig zugesetzten Eisensalzen gefällt ist, aufzulösen und so das Berlinerblau sichtbar zu machen.

Soll der Gehalt an reinem Jod in dem käuflichen Präparat ermittelt werden — vielleicht der sicherste Anhalt für die Reinheit desselben —, so bedient man sich behufs maßanalytischer Bestimmung einer $\frac{1}{10}$-Normallösung von Natriumthiosulfat: 24,8 g $[Na^2S^2O^3 + 5H^2O]$ zu 1000 ccm, wovon, wie S. 244 erörtert, 1 ccm = 0,0127 g Jod entspricht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, daß man etwa 0,2 g Jod genau abwägt, dasselbe in einer Kochflasche in etwa 1 g Jodkalium und der entsprechenden Wassermenge löst und aus einer Bürette so

lange Natriumthiosulfatlösung zufließen läßt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Alsdann gibt man etwas Stärkelösung zu und titriert vorsichtig, unter tropfenweisem Zusatz der Thiosulfatlösung, bis zur Entfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $\times$ 0,0127 ergibt das in der angewandten Menge des käuflichen Präparates vorhanden gewesene Jod.

Angenommen, es sei angewandt 0,25 g käuflichen Jods, zur Titration verbraucht 19,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, so ergibt sich der Gehalt an Jod in den angewendeten 0,25 g als: $19{,}5 \times 0{,}0127 = 0{,}24765$ oder als 99,06 Proz.:

$$0{,}25 : 0{,}24765 = 100 : x; \quad x = 99{,}06.$$

Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* sollen 0,2 g Jod unter obigen Bedingungen mindestens 15,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration erfordern, entsprechend einem Minimalgehalt von 99,06 Proz.:

$$15{,}6 \times 0{,}0127 = 0{,}19812 \text{ g J};$$
$$0{,}2 : 0{,}19812 = 100 : x; \quad x = 99{,}06.$$

Das Jod ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Tinctura Jodi, Jodtinktur, bereitet durch Lösen von 1 Tl. zerriebenen Jods in 10 Tln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proz., bildet eine rotbraune Flüssigkeit von 0,895 bis 0,898 spezif. Gew. Bei sehr langer Aufbewahrung bilden sich infolge einer Einwirkung des Jods auf den Alkohol geringe Mengen von Jodwasserstoff, Äthyljodid, Aldehyd usw. Jodtinktur ist in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufzubewahren.

Prüfung. Die Jodtinktur ist auf ihre vollständige Flüchtigkeit, auf das spezifische Gewicht und auf den Gehalt an Jod zu prüfen. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* sollen 2 ccm Jodtinktur nach dem Zusatz von 0,5 g Jodkalium und 25 ccm Wasser nicht unter 12,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (24,8 g [$Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$] zu 1000 ccm) zur Bindung des Jods verbrauchen (vgl. Jodprüfung); es würde dies einem Minimalgehalt von 8,57 Proz. Jod entsprechen:

$$12{,}1 \times 0{,}0127 = 0{,}15367 \text{ g J},$$
$$1{,}793 \text{ g } (= 2 \text{ ccm}) : 0{,}15367 = 100 : x; \quad x = 8{,}57.$$

Zehntel-Normal-Jodlösung.

Liquor Jodi volumetricus.

Als $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bezeichnet man eine Lösung von 12,7 g reinen Jods und 20 g Jodkalium zu 1000 ccm. Dieselbe ist geschützt vor Licht in Flaschen aufzubewahren, die mit Glasstopfen verschlossen sind.

Zur Darstellung der $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bringe man 13 g resublimierten Jods, 20 g Jodkalium und 20 g Wasser in einen Literkolben, schwenke zeitweilig um, verdünne die schließlich erzielte klare Lösung mit Wasser zu 1000 ccm und stelle diese Flüssigkeit gegen $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung ein. Zu diesem Zwecke messe man mit einer Pipette 10 ccm der zu normierenden Jodlösung ab, verdünne dieselben in einem Becherglase mit

etwa 50 ccm Wasser und lasse von der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Umschwenken so viel zufließen, bis die Flüssigkeit weingelbe Farbe angenommen hat. Hierauf füge man etwas Stärkelösung und dann **tropfenweise** noch so viel $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Wäre die Jodlösung bereits $^1/_{10}$-normal, so würden unter diesen Bedingungen genau 10 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration erforderlich gewesen sein, da 1000 ccm der ersteren (= 12,7 g J) 1000 ccm der letzteren (= 24,8 g $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) entsprechen (s. S. 244). In dem gegebenen Falle wird die einzustellende Jodlösung jedoch etwas zu stark sein, mithin wird etwas mehr von der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur obigen Titration verbraucht werden. Aus diesem Mehrverbrauch an letzterer $^1/_{10}$-Normallösung ergibt sich jedoch unmittelbar, um wieviel die dagegen einzustellende Jodlösung noch zu verdünnen ist.

Angenommen, es seien zur Titration von 10 ccm Jodlösung 10,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich gewesen, so würden 10 ccm jener Jodlösung noch mit 0,1 ccm Wasser, oder 1000 ccm derselben noch mit 10 ccm Wasser zu verdünnen und dann die Titration zur Bestätigung der Richtigkeit der nun erzielten Jodlösung zu wiederholen sein.

Tinctura Jodi decolorata. Mit diesem wenig gut gewählten Namen bezeichnete die *Pharm. germ. Ed. I* eine Flüssigkeit, welche im wesentlichen aus einer schwach ammoniakalischen Lösung von Jodnatrium und Jodammonium mit wenig Ammoniumjodat und tetrathionsaurem Natrium in verdünntem Alkohol besteht. Sie soll folgendermaßen bereitet werden:

10 Tle. zerriebenen Jods werden in ein Gemisch aus 10 Tln. zerriebenen Natriumthiosulfats und 10 Tln. Wasser eingetragen und das Gemisch in einem Kolben so lange geschüttelt, bis alles zu einer braunen Flüssigkeit gelöst ist. Hierbei wird die eine Hälfte des Jods in Jodnatrium verwandelt, mit Hilfe dessen dann die andere Hälfte des Jods in Lösung übergeführt wird:

$$2J + 2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$

Natriumthiosulfat (496); 2 J (254); Jodnatrium; Natriumtetrathionat

Hierauf wird die Mischung mit 16 Tln. alkoholischer Ammoniaklösung von 10 Proz. NH^3 versetzt und einige Minuten geschüttelt, schließlich werden noch 75 Tle. Alkohol (90 Proz.) zugefügt und das Ganze nach drei Tagen filtriert.

Durch den Ammoniakzusatz wird das von dem gebildeten NaJ gelöste Jod allmählich in Jodammonium: NH^4J, und Ammoniumjodat: NH^4JO^3, verwandelt. Der schließliche Alkoholzusatz bewirkt die Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Natriumtetrathionats und Ammoniumjodats. Der gelöst gebliebene kleine Teil des ersteren Salzes erleidet bei der längeren Aufbewahrung unter Abscheidung von Schwefel teilweise eine Zersetzung.

Farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und von 0,940 bis 0,945 spezif. Gew.

Chlorverbindungen des Jods. Das Chlor vereinigt sich direkt mit dem Jod zu zwei Verbindungen: JCl, **Jodmonochlorid**, eine braune Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man trockenes Chlor über Jod leitet, bis es sich vollständig verflüssigt hat, und JCl^3, **Jodtrichlorid**, schön gelbe Kristalle, die sich bilden, wenn man einen Überschuß von Chlor über schwach erhitztes Jod leitet.

Jodmonochlorid: JCl, wird auch gebildet beim Kochen von Jod mit überschüssigem, starkem Königswasser, Verdünnen der Lösung mit Wasser,

Ausschütteln derselben mit Äther und Verdunstenlassen des letzteren, sowie auch bei der Destillation eines Gemisches aus 1 Tl. Jod und 4 Tln. Kaliumchlorat. Es bildet eine rotbraune, stechend, an Jod und Chlor erinnernd riechende, bleichend wirkende Flüssigkeit, die bei 101,5° C siedet und bei der Aufbewahrung in offenen Gefäßen allmählich zu roten, bei 25° C schmelzenden Kristallen erstarrt. Es bläut Stärke nicht. Von Salzsäure wird das Jodmonochlorid unzersetzt gelöst, von Wasser wird es unter Bildung von Jodsäure, Chlorwasserstoff und Jod zersetzt (Bunsen, Berzelius).

Jodtrichlorid: JCl^3, welches wegen seiner antiseptischen Wirkung zum arzneilichen Gebrauch empfohlen ist, wird am leichtesten erhalten, wenn man trockenes Chlor durch ein weites Rohr in eine dreihalsige Woulffsche Flasche einleitet, in deren mittleren Tubus man aus einer kleinen Retorte Joddampf einführt. Das Chlor muß stets im Überschuß bleiben. Nach Beendigung der Operation ist das an den Wandungen der Flasche fest anhaftende Jodtrichlorid mit einem Porzellanspatel loszulösen. Die nicht erreichbaren Teile erwärmt man gelinde von außen, während der Chlorstrom fortdauert. Sie fallen dann auf den Boden der Flasche und nehmen dort das durch die Wärme verlorene Chlor wieder auf (Brenken). Das Präparat werde in Flaschen, die mit Glasstopfen gut verschlossen sind, vor Licht geschützt aufbewahrt.

Das Jodtrichlorid bildet pomeranzengelbe, zähe Kristallmassen oder gelbe Nadeln oder Tafeln. Es ist sehr leicht zersetzlich, so daß es nur in einer trockenen Chlorgasatmosphäre unzersetzt aufbewahrt werden kann. Bei 25° C zerfällt es in flüssiges Jodmonochlorid und Chlor. In einer Atmosphäre von Chlorgas tritt dieser Zerfall jedoch erst bei 67° C ein. In sehr wenig Wasser ist das Jodtrichlorid zunächst fast unverändert löslich, durch viel Wasser wird es zu Jodmonochlorid, Jodsäure: HJO^3, und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$4\,JCl^3 + 6\,H^2O = 2\,JCl + 2\,HJO^3 + 10\,HCl.$$

Eine der wässerigen Jodtrichloridlösung entsprechende Flüssigkeit erhält man, wenn man 1 Tl. zerriebenen Jods in 4 Tln. Wasser suspendiert, hierauf Chlorgas bis zur Sättigung einleitet und schließlich das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom entfernt.

Schwefelkohlenstoff zersetzt das Jodtrichlorid nach der Gleichung:

$$6\,JCl^3 + 4\,CS^2 = 2\,CCl^4 + 2\,CSCl^2 + 3\,S^2Cl^2 + 6\,J.$$

Die Reinheit des Jodtrichlorids ergibt sich durch das Äußere, die vollständige Flüchtigkeit und das Verhalten der wässerigen Lösung (1:100) gegen Stärkelösung, wodurch sofort keine Blaufärbung eintreten darf.

Bromverbindungen des Jods. Wird Jod und Brom in äquivalenter Menge zusammengebracht, so entsteht Jodmonobromid: JBr, als eine dunkel rotbraune, kristallinische, gegen 36° C schmelzende, sublimierbare Masse. Bei Zusatz von mehr Brom entsteht eine braune Flüssigkeit, die wohl Jodtribromid: JBr^3, enthält.

Wasserstoffverbindungen des Jods.

Das Jod liefert mit dem Wasserstoff ebenso wie das Chlor und das Brom nur eine Wasserstoffverbindung, den Jodwasserstoff: HJ.

Jodwasserstoff: HJ.

Molekulargewicht: 128 (*126,9 H = 1; 127,98 O = 16*).

(In 100 Tln., J: 99,21; H: 0,79.)

Bildung. Jod und Wasserstoff verbinden sich teilweise beim Erhitzen auf 400 bis 500° C, sowie beim Überleiten über erhitzten Platinschwamm.

Jodwasserstoff kann dagegen nicht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ein Jodmetall bereitet werden, da er durch die Schwefelsäure, ähnlich wie der Bromwasserstoff, eine Zersetzung erleidet:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = HJ + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{KHSO^4}$$

$$H^2SO^4 + 2HJ = 2J + 2H^2O + SO^2.$$

Darstellung. Man bereitet den Jodwasserstoff gewöhnlich durch Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser. Zu diesem Behufe bringt man in einen mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben 1 Tl. roten Phosphors, schüttelt denselben mit 5 Tln. Wasser zu einer gleichmäßigen Masse an und trägt unter Abkühlen allmählich 20 Tle. Jod ein. Sobald die Entwickelung nachläßt, wird dieselbe durch gelindes Erwärmen wieder angeregt. Noch zweckmäßiger ist es, 20 Tle. zerriebenen Jods mit 2 Tln. Wasser in einem Kolben zu befeuchten und dann sehr langsam, tropfenweise ein Gemisch aus 1 Tl. roten Phosphors und 2 Tln. Wasser aus einem Tropftrichter zufließen zu lassen (vgl. Fig. 90 a. S. 271). Man setze jedoch, namentlich im Anfang, nie mehr als einen Tropfen des Phosphorgemisches zu, da sonst die Reaktion zu heftig, unter Umständen sogar unter Explosion eintritt (L. Meyer). Um bei der Darstellung des Jodwasserstoffs die Bildung von Jodphosphonium: PH^4J, zu vermeiden, sind die Mengenverhältnisse entsprechend folgender Gleichung zu wählen:

$$P + 5J + 4H^2O = 5HJ + H^3PO^4.$$

Die Darstellung des Jodwasserstoffs läßt sich auch, entsprechend der des Bromwasserstoffs (s. S. 272), unter Benutzung von *Paraffinum liquidum*, ausführen. 1 Tl. gewöhnlicher Phosphor, der möglichst gut abgetrocknet ist, wird zu diesem Zwecke in eine etwa 1 cm hohe Paraffinschicht gebracht, hierzu unter Abkühlung allmählich 20 Tle. zerriebenen Jods zugesetzt und dann aus einem Scheidetrichter 4 Tle. Wasser tropfenweise zufließen gelassen.

Soll wässerige Jodwasserstoffsäure bereitet werden, so leitet man das nach obigen Angaben entwickelte Gas auf die Oberfläche einer entsprechenden Menge destillierten Wassers (s. S. 272), oder man leitet Schwefelwasserstoff in Wasser, in dem Jod fein suspendiert ist, welches man in dem Maße von neuem wieder zusetzt, als dasselbe in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$H^2S + 2J = 2HJ + S.$$

Die nach letzterer Methode erhaltene Säure wird schließlich von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und alsdann destilliert, wobei je nach der Konzentration erst Wasser oder Jodwasserstoff übergeht, bis schließlich eine bei 127° siedende, 57,5 Proz. HJ enthaltende Säure vom spezif. Gew. 1,67 gebildet ist, welche der Formel $HJ + 5H^2O$ entspricht und bei 127° C unzersetzt destilliert. Eine solche wässerige Lösung von Jodwasserstoff, welche die farblosen Ionen J' und $H^{\cdot}$ enthält, bezeichnet man als Jodwasserstoffsäure, *Acidum hydrojodicum, Acidum hydrojodatum.*

Eine Jodwasserstoffsäure obiger Konzentration läßt sich auch leicht erhalten, wenn man zu einem Gemisch aus 1 Tl. roten Phosphors und 20 Tln. Wasser allmählich 20 Tle. zerriebenen Jods bringt und die braune Flüssigkeit alsdann nach Zusatz von noch etwas rotem Phosphor in einer Retorte mit Vorlage, welche durch auffließendes Wasser zu kühlen ist, destilliert.

Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von 4,42 spezif. Gew. (Luft = 1), welches sich durch Druck oder

Kälte zu einer farblosen, bei — 55° erstarrenden Flüssigkeit verdichten läßt. Der Jodwasserstoff ist ein ziemlich unbeständiger Körper; schon beim Erhitzen auf 180° C erleidet er teilweise eine Zersetzung in Jod und Wasserstoff, die bei weiterer Erhöhung der Temperatur zunimmt, so daß bei 518° C nahezu $^1/_4$ der Gesamtmenge zerlegt ist. Von Wasser wird der Jodwasserstoff mit großer Begierde absorbiert; 1 Vol. Wasser löst bei 10° C etwa 450 Vol. des Gases. Die wässerige Säure bräunt sich an der Luft, besonders im Lichte, infolge einer durch Oxydation bewirkten Abscheidung von Jod:

$$2HJ + O = H^2O + 2J.$$

Die Jodwasserstoffsäure ist ein kräftiges Reduktionsmittel, namentlich bei höherer Temperatur.

Gehalt der wässerigen Jodwasserstoffsäure an HJ (H. Topsoë).

Temperatur Grad	Spezifisches Gewicht	Prozente HJ	Temperatur Grad	Spezifisches Gewicht	Prozente HJ
12	1,708	57,74	13	1,347	36,07
13,7	1,706	57,64	13	1,309	33,07
12,5	1,703	57,42	13,5	1,274	30,20
13	1,696	57,28	13,5	1,2535	28,41
13,7	1,674	56,15	13,8	1,225	25,86
14	1,630	53,93	13,8	1,191	22,63
12,5	1,603	52,43	13,5	1,164	19,97
13	1,5727	50,75	13,5	1,126	15,73
13,5	1,542	49,13	13,5	1,102	13,09
13	1,528	48,22	13	1,095	12,21
13	1,4865	45,71	13,5	1,077	10,15
13	1,451	43,39	13,5	1,0524	7,019
13	1.413	40,45	13,5	1,017	2,286
13	1,382	38,68			

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Jods.

Von Sauerstoffverbindungen des Jods sind bekannt:

JO^2 oder J^2O^4: Joddioxyd,
J^2O^5: Jodsäureanhydrid oder Jodpentoxyd,

von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen:

HJO: Unterjodige Säure,
HJO^3 oder $H^2J^2O^6$: Jodsäure,
HJO^4: Überjodsäure.

Unterjodige Säure: HJO, entsteht im freien Zustande bei dem Schütteln von wässeriger Jodlösung mit gefälltem Quecksilberoxyd oder mit Silbercarbonat (Taylor). Die unterjodige Säure besitzt ein schwächeres Bleichvermögen als ihre Salze, die Hypojodite. Trägt man z. B. Jod in kalte, verdünnte Kalilauge ein, so zeigt die entfärbte Lösung für kurze Zeit bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe. Diese Eigenschaft verliert sich jedoch rasch, da sehr bald die Lösung nur noch Jodkalium und Kaliumjodat enthält. Dieser Vorgang entspricht vielleicht folgenden Gleichungen:

a) $2KOH + 2J = KJ + KJO + H^2O$.
b) $3KJO = 2KJ + KJO^3$.

Das Jodosobenzol: $C^6H^5.JO$, und das Jodobenzol: $C^6H^5.JO^2$ (s. organ. Teil), sind als Abkömmlinge der Säuren HJO und HJO^2 anzusehen.

Joddioxyd: JO^2 oder J^2O^4, entsteht als gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver beim Zusammenreiben von Jod mit der zehnfachen Menge kalter, rauchender Salpetersäure (Millon).

Jodsäureanhydrid, Jodpentoxyd: J^2O^5. Weißes, kristallinisches Pulver, erhalten durch Erhitzen der Jodsäure auf 170°. Leicht löslich in Wasser unter Bildung von Jodsäure. Bei 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure: HJO^3 oder $H^2J^2O^6$. Man erhält die freie Jodsäure am besten durch gelindes Erwärmen von 1 Tl. fein geriebenen Jods mit 5 Tln. rauchender Salpetersäure (1,5 spezif. Gew.) in einer Retorte, bis sich alles Jod gelöst hat und keine roten Dämpfe mehr auftreten:

$$6J + 10HNO^3 = 6HJO^3 + 10NO + 2H^2O.$$

Das sublimierende Jod ist von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückzugeben; die entwickelten roten Dämpfe sind durch einen trockenen Luftstrom zu entfernen. Die Lösung ist alsdann einzudampfen und der Rückstand zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure auf 200° zu erhitzen. Das so erhaltene Anhydrid: J^2O^5, wird darauf in Wasser gelöst und die jodsäurehaltige Lösung schließlich zur Kristallisation eingedampft (Connell, Stas u. a.).

Farblose, rhombische, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die Jodsäure ist eine einbasische, unter Umständen auch zweibasische Säure, deren Salze als Jodate bezeichnet werden.

Die freie Jodsäure oder die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ihrer Salze wird durch Reduktionsmittel, wie Eisenvitriol, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unter Abscheidung von Jod zersetzt. Fügt man daher zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Stärkekleister und dann etwas Eisenvitriollösung, oder tropfenweise schweflige Säure, so tritt Blaufärbung ein. Lösungen von jodsaurem Salz und Jodmetall (z. B. jodsäurehaltiges Jodkalium, siehe dort) werden durch jede Säure unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Überjodsäure: HJO^4. Es ist nur das in monoklinen Prismen kristallisierende Hydrat: $HJO^4 + 2H^2O$ oder $JO(OH)^5$, bekannt, welches nach Kaemmerer direkt durch Einwirkung von Jod auf wässerige Überchlorsäure erhalten werden soll (?). Die Kristalle dieser als Orthoüberjodsäure bezeichneten Verbindung verändern sich bei 100° C nicht; sie schmelzen bei 133° C und zerfallen bei höherer Temperatur in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid. Die Orthoüberjodsäure ist eine fünfbasische Säure; wird das Salz $Na^2H^3JO^6$ (als schwer lösliche Verbindung durch Einleiten von Chlor in die heiße Lösung von 1 Mol. Natriumjodat und 3 Mol. Ätznatron darstellbar) mit Silbernitrat gefällt, so entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, ein gelbgrüner: $Ag^2H^3JO^6$, bzw. ein schwarzer Niederschlag: Ag^5JO^6. Durch Einwirkung von Brom auf diese Silbersalze wird neben Bromsilber freie Orthoüberjodsäure gebildet. Beim Lösen dieser Silbersalze in Salpetersäure und Verdunsten der Lösung verbleiben orangegelbe Quadratoktaeder des Silbersalzes der einbasischen Metaüberjodsäure: $AgJO^4$ (Rammelsberg). In der Orthoüberjodsäure: $JO(OH)^5$, welche in ihrem chemischen Verhalten der Jodsäure sehr ähnlich ist, fungiert das Jod als siebenwertiges Element.

Schwefelverbindungen des Jods.

Obschon sich der Schwefel direkt mit Jod beim Erhitzen verbindet, gelingt es doch nicht, aus der dabei entstehenden schwarzen, kristallinischen

Masse eine bestimmte Verbindung abzuscheiden. Auf Umwegen hat man ein Schwefelmonojodid: S^2J^2, und ein Schwefelhexajodid: SJ^6, erhalten.

Sulfur jodatum. Der Jodschwefel der *Pharm. germ., Ed. I,* ist in folgender Weise zu bereiten: 1 Tl. gereinigten Schwefels werde mit 4 Tln. Jod innig gemischt und das Gemenge in einem Glaskolben durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Sobald das Gemisch zu einer gleichmäßigen Masse zusammengeschmolzen ist, lasse man erkalten und zerreibe die resultierende schwarzgraue, kristallinische Masse zu Pulver. Die Mengenverhältnisse von Jod und Schwefel sind so gewählt, daß eine Verbindung S^2J^2 entstehen könnte:

$$\underset{(64)}{S^2} + \underset{(254)}{J^2} = S^2J^2.$$

Ob die Masse jedoch wirklich Schwefelmonojodid: S^2J^2, enthält, ist zweifelhaft.

Schon beim Aufbewahren erleidet das Präparat eine teilweise Zersetzung; Alkohol oder Natriumthiosulfatlösung bewirken eine sofortige Zerlegung in die beiden Bestandteile.

Die Prüfung des *Sulfur jodatum* beschränkt sich auf die Ermittelung der vollkommenen Flüchtigkeit, welche durch Erhitzen einer Probe in einem Porzellanschälchen leicht zu konstatieren ist.

Schwefelmonojodid: S^2J^2, entsteht beim Erhitzen von Jodäthyl: C^2H^5J, mit Einfach-Chlorschwefel: S^2Cl^2. Jodglänzende Kristalltafeln (Guthrie).

Schwefelhexajodid: SJ^6, wird in grauschwarzen, tafelförmigen Kristallen erhalten beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur (Rath).

Fluor: F.

Atomgewicht 19 (*18,9 H = 1*), einwertig.

Das Fluor ist mit Sicherheit im freien Zustande erst im Jahre 1886 durch Moissan bekannt geworden; die früher zur Darstellung desselben benutzten Gefäße wurden davon stark angegriffen.

Vorkommen. Das Fluor soll nach Löw im freien Zustande als ein chlorähnlich riechendes und wirkendes Gas in den Flußspatbrüchen von Wölsendorf (Bayern) und nach Moissan in den von Quincié (Rhône) vorkommen. Im gebundenen Zustande findet es sich besonders als Fluorcalcium: CaF^2 (Flußspat) sehr verbreitet in der Natur. In letzterer Gestalt kommt es in kleiner Menge auch in vielen Pflanzenaschen, in den Knochen, in dem Schmelz der Zähne, im Blute, in der Milch, in einigen Mineralwässern usw. vor. Außerdem findet sich das Fluor in größerer Menge als Kryolith: $6\,NaF + Al^2F^6$, sowie in kleineren Quantitäten in verschiedenen Mineralien, z. B. im Lepidolith, im Apatit und im Topas.

Darstellung und Eigenschaften. Das Fluor ist von Moissan durch Elektrolyse von wasserfreier, mit etwas Fluorwasserstoff-Fluornatrium versetzter Fluorwasserstoffsäure, welche sich in einem auf -50^0 abgekühlten, mit Flußspatstopfen versehenen Platinrohre befand, isoliert worden. Das hierbei am positiven Pole entwickelte Fluor bildet ein gelbgrün gefärbtes, jedoch etwas heller und mehr gelb als das Chlor erscheinendes Gas von unangenehmem, an unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Mit Wasserstoff verbindet es sich im Dunkeln explosionsartig zu Fluorwasserstoff. Letzteres geschieht auch, wenn festes Fluor mit flüssigem Wasserstoff bei -252^0 zusammengebracht wird. Wasser wird durch Fluor bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorwasserstoff und ozonisiertem Sauerstoff zer-

setzt. Kristallisiertes Silicium verbrennt im Fluorgase zu Fluorsilicium, diamantartiges Bor zu Fluorbor, ebenso verbrennt Arsen-, Antimon- und Schwefelpulver. Auf Chlor wirkt Fluor direkt nicht ein, wohl aber unter Feuererscheinung auf Brom und Jod. Erwärmtes Mangan- und Eisenpulver verbrennen unter Funkensprühen; Kork verkohlt sofort und fängt Feuer, ebenso verhalten sich Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und Petroleum. Gold und Platin werden bei gewöhnlicher Temperatur vom Fluor nicht angegriffen. Zuvor geschmolzenes Chlorkalium wird in der Kälte unter Chlorentwickelung zersetzt. Das spezifische Gewicht des Fluors wurde bei 0° zu 1,265 (Luft = 1) gefunden; da sich das spezifische Gewicht zu 1,3165 berechnet, so scheint schon bei 0° ein Teil der Fluormoleküle eine Dissoziation zu erleiden. Bei etwa — 187° verflüssigt sich das Fluor zu einem hellgelben, unter — 223° erstarrenden Liquidum. Das flüssige Fluor besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,14; dasselbe greift als solches Glas nicht an.

Fluorwasserstoff: HF.

Molekulargewicht: 20 (*19,9 H = 1; 20,008 O = 16*).

(In 100 Teilen, F: 95,0, H: 5,0.)

Geschichtliches. Zum Ätzen von Glas wurde der Fluorwasserstoff bereits im 17. Jahrhundert verwendet. Scheele wies jedoch erst 1771 nach, daß diese Eigenschaft einer Säure zu verdanken sei, deren Zusammensetzung später Gay-Lussac und Thénard feststellten.

Darstellung. Fluorwasserstoff wird in wasserfreiem Zustande erhalten durch Erhitzen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium: $HF + KF$, in einer Platinretorte und starkes Abkühlen der entweichenden Dämpfe in einem Platingefäß, welches durch ein Platinrohr mit der Retorte verbunden ist.

Eine wasserhaltige Säure läßt sich leicht in Gefäßen von Blei oder besser von Platin durch gelindes Erwärmen von Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure und Leiten der Dämpfe auf die Oberfläche von wenig Wasser, welches sich in einer Platinvorlage befindet, darstellen:

CaF^2	+	H^2SO^4	=	$CaSO^4$	+	$2HF$
Fluorcalcium		Schwefelsäure		Calciumsulfat		Fluorwasserstoff.

Eigenschaften. Der Fluorwasserstoff ist ein höchst gefährlicher, auf der Haut schmerzhafte Wunden erzeugender Stoff. Er bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 0,9879 spezif. Gew. bei 13°. Er siedet bei 19,4°, bei — 102,5° C erstarrt er zu einer kristallinischen Masse, die bei — 92,3° wieder schmilzt. Die wässerige Lösung des Fluorwasserstoffs wird als Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure bezeichnet. Wird konzentrierte Flußsäure erwärmt, so verliert sie Fluorwasserstoff, und es destilliert schließlich bei 120° eine Säure von 36 bis 38 Proz. HF ($HF + 2H^2O$) und dem spezif. Gew. 1,15 über. Wird eine Fluorwasserstoffsäure von 43,4 Proz. HF auf — 45° C abgekühlt, so scheiden sich harte, durchsichtige Kristalle eines Hydrates $HF + H^2O$ aus. Dem reinen Fluorwasserstoff scheint bei 30° C die Formel H^2F^2 zuzukommen, wenigstens wurde das spezifische Gewicht desselben = 20 (H = 1) gefunden. Die Fluorwasserstoffsäure scheint die farblosen Ionen $H^{\cdot}$, $HF^{2\prime}$; $H^{\cdot}H^{\cdot}$, $F^{2\prime\prime}$ und $H^{\cdot}$, $F^{\prime}$ zu enthalten, die sich in einem labilen Gleichgewicht befinden.

Die Fluorwasserstoffsäure verdankt ihre Anwendung dem Verhalten gegen Kieselsäure und kieselsaure Salze (Silicate), welche sie mit Leichtigkeit unter Bildung von Fluorsilicium: SiF^4, auflöst:

$$SiO^2 + 4HF = 2H^2O + SiF^4.$$

Ist Wasser in hinreichender Menge vorhanden, so erleidet das zunächst ebildete Fluorsilicium eine weitere Zersetzung in Kieselsäure: H^2SiO^3, und ieselfluorwasserstoff: H^2SiF^6:

$$3SiF^4 + 3H^2O = H^2SiO^3 + 2H^2SiF^6.$$

Die Fluorwasserstoffsäure wird daher zum Ätzen von Glas und zum ufschließen von Silicaten benutzt. Ihrer antiseptischen Wirkung wegen ird Fluorwasserstoffsäure in kleiner Menge der zu vergärenden Maische ei der Spiritusfabrikation zugesetzt, um die Milchsäure- und Buttersäure-akterien, welche die Alkoholausbeute vermindern, zu töten.

Um Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer usw. Skalen auf-ıtragen, überzieht man den zu ätzenden Gegenstand mit einer dünnen 'achsschicht, graviert die Teilung oder Schrift derartig in diesen Überzug, ıß an den gravierten Stellen das Glas bloßliegt, und setzt dann den Gegen-and einige Zeit der Einwirkung des Fluorwasserstoffgases aus, welches man ı einem Bleitroge durch gelindes Erwärmen eines Gemisches aus Flußspat nd konzentrierter Schwefelsäure darstellt.

Soll eine kieselsaure Verbindung — Silicat — behufs weiterer qualita-ver oder quantitativer Zerlegung mit Flußsäure aufgeschlossen werden, so ·dient man sich jetzt mehr des leichter zu handhabenden und im Handel ı vollständiger Reinheit befindlichen Fluorammoniums (s. unter Silicium). ie Aufbewahrung der wässerigen Fluorwasserstoffsäure geschieht am geeig-ꞁtsten in Platin- oder Kautschukgefäßen.

Gegen Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde und kohlensaure Salze zeigt e Fluorwasserstoffsäure ein den übrigen Halogenwasserstoffsäuren analoges erhalten, indem sie dieselben in Fluorverbindungen — Fluoride — ver-andelt. Von den Fluoriden unterscheidet sich das Silberfluorid durch ine Löslichkeit, die Fluoride der alkalischen Erdmetalle durch ihre Unlös-chkeit in Wasser von den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Broms ıd Jods.

Gehalt der wässerigen Flußsäure an HF (Eckelt).

Proz. HF	Spezifisches Gewicht	Proz. HF	Spezifisches Gewicht	Proz. HF	Spezifisches Gewicht
2,32	1,0069	15,59	1,0661	35,15	1,1326
4,04	1,0139	17,15	1,0740	37,53	1,1415
5,76	1,0211	18,86	1,0820	39,91	1,1506
7,48	1,0283	21,64	1,0901	42,29	1,1598
9,20	1,0356	24,42	1,0983	44,67	1,1691
10,92	1,0431	27,20	1,1067	47,04	1,1786
12,48	1,0506	29,98	1,1152	49,42	1,1883
14,04	1,0583	32,78	1,1239	51,57	1,1981

Erkennung. Um Fluor in einer Verbindung nachzuweisen, erwärmt an sie im fein verteilten Zustande gelinde mit konzentrierter Schwefelsäure einem Blei- oder Platintiegel und legt darüber eine mit Wachs überzogene lasplatte, in welche man Schriftzüge eingraviert hat. Entfernt man nach niger Zeit das Wachs von der Glasplatte, so erscheinen die Schriftzüge in s Glas eingeätzt und treten besonders dann deutlich hervor, wenn man s Glas anhaucht.

Über den Nachweis des Fluors neben Kieselsäure siehe unter Silicium.

Nachweis von Fluor im Wein und Bier. Fluornatrium wird unter der Bezeichnung Remarcol zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, namentlich von Wein und Bier, verwendet. Besonders französische, spanische und griechische Süßweine sind nicht selten fluorhaltig.

100 ccm Wein werden zum Nachweis des Fluors mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit 2 ccm Sodalösung (1:2) versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Chlorcalciumlösung im Überschuß gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und in einen Platintiegel gebracht; das Filter ist in der Platinspirale zu veraschen, die Asche dem Niederschlag zuzufügen und das Ganze mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu übergießen. Der Tiegel werde dann mit einem mit Wachs überzogenen Uhrglas, in dessen Wachsschicht sich ein 1 cm langer, das Glas freilegender Strich befindet, bedeckt und hierauf 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schließlich werde der Tiegel noch $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade erhitzt und dabei das Uhrglas beständig mit kaltem Wasser abgekühlt[1]). Bei Anwesenheit von 1 mg Fluor erscheint der Strich deutlich in das Glas eingeätzt. Durch Vergleich der Ätzung dieses Striches mit solchen, die durch bekannte Fluormengen hervorgerufen wurden, kann man bis zu 5 mg Fluor annähernd bestimmen.

Bei dem **Nachweis von Fluor im Bier** sind 100 ccm Bier, nach dem Zusatz der Natronlauge, der Natriumcarbonat- und Chlorcalciumlösung (siehe oben) noch fünf Minuten lang zu kochen. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Trocknen, vor dem Übergießen mit Schwefelsäure, zu glühen.

Normale Weiß- und Rotweine, sowie normale Biere geben unter obigen Bedingungen **keine** Fluorreaktion (**Treadwell**). Über die **quantitative Bestimmung des Fluors** im Wein und Bier s. H. **Beckurts** und W. **Lehrmann**, Apotheker-Zeitung 1903, sowie **Treadwell** und **Koch**, Zeitschr. f. analyt. Chem. **43**, 469.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt.

Die im vorstehenden als Halogene zusammengefaßten Elemente, Chlor, Brom, Jod und Fluor, zeigen in ihrer Affinität nicht allein im freien, sondern auch im gebundenen Zustande eine gewisse Regelmäßigkeit, welche gestattet, sie in eine auf- und eine absteigende Reihe zu ordnen. Im freien Zustande ist das Fluor mit der größten Affinität ausgestattet, größer als die irgend eines anderen bisher bekannten Elements, dann folgt das Chlor, dann das Brom und schließlich das Jod. Also absteigend:

F. Cl. Br. J.

Dieselbe Reihenfolge gilt auch für die Verwandtschaft der Halogene zum Wasserstoff und zu den Metallen. Aus diesem Affinitätsverhältnis erklärt es sich, daß das Jod aus Jodiden durch Brom, Chlor und Fluor, das Brom aus den Bromiden durch Chlor und Fluor, das Chlor aus den Chloriden durch Fluor abgeschieden wird, z. B.:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

---

[1]) Zu diesem Zwecke lege man in das mit Wasser gefüllte Uhrglas einen Streifen dicken Fließpapiers und lasse aus einem Scheidetrichter kaltes Wasser in dem Maße zufließen, wie dasselbe von dem Papierstreifen abtropft.

Von den Wasserstoffverbindungen der Halogene ist der Fluorwasserstoff, entsprechend dem thermochemischen Verhalten (s. S. 61), am beständigsten, der Jodwasserstoff am leichtesten zersetzbar. Fluor wirkt auf Wasser schon im Dunkeln, unter Bildung von Fluorwasserstoff und Sauerstoff, energisch ein, wogegen Jod auf Wasser gar nicht reagiert.

Umgekehrt gestaltet sich das Verhältnis in betreff der Verwandtschaft der Halogene zum Sauerstoff. Fluor zeigt eine so geringe Affinität zum Sauerstoff, daß bisher derartige Verbindungen überhaupt unbekannt sind, dann steigt die Affinität vom Chlor zum Jod, welches hierin die höchste Stelle einnimmt und daher die beständigsten Verbindungen mit Sauerstoff liefert. Also hier aufsteigend:

F. Cl. Br. J.

Brom scheidet daher das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen, besonders den sauerstoffreicheren, ab, während das Jod sowohl das Brom als auch das Chlor daraus eliminiert, z. B.:

$$KClO^3 + J = KJO^3 + Cl.$$

Von den Sauerstoffverbindungen der Halogene sind die sauerstoffreicheren die beständigeren; während die Verbindungen HClO, HBrO und HJO sowohl als solche, als auch in ihren Salzen sehr unbeständig und leicht zersetzbar sind, ist dies in weit geringerem Maße bei den Verbindungen $HClO^3$, $HClO^4$, $HBrO^3$, HJO^3 und HJO^4 der Fall.

Übersicht der wichtigsten Halogenverbindungen.

Cl	Br	J	F
ClH Chlorwasserstoff	BrH Bromwasserstoff	JH Jodwasserstoff	FH Fluorwasserstoff
Cl^2O Unterchlorigsäureanhydrid	—	—	—
HClO Unterchlorige Säure	HBrO Unterbromige Säure	HJO Unterjodige Säure	—
ClO^2 Unterchlorsäureanhydrid	—	JO^2 Joddioxyd	—
$HClO^2$ Chlorige Säure	—	—	—
—	—	J^2O^5 Jodsäureanhydrid	—
$HClO^3$ Chlorsäure	$HBrO^3$ Bromsäure	HJO^3 Jodsäure	—
$HClO^4$ Überchlorsäure	—	HJO^4 Überjodsäure	—
Cl^2O^7 Überchlorsäureanhydrid	—	—	—

Gruppe des Stickstoffs.

Die Gruppe des Stickstoffs umfaßt fünf Elemente, welche in ihren Verbindungen bald drei-, bald fünfwertig auftreten; es sind dies: **Stickstoff**: N, **Phosphor**: P, **Arsen**: As, **Antimon**: Sb, und **Wismut**: Bi. Das Wismut tritt in seinen gut charakterisierten anorganischen Verbindungen nur dreiwertig, in den organischen jedoch auch fünfwertig auf.

Stickstoff: N.

Atomgewicht 14 (*13,93 H = 1*; *14,04 O = 16*). Molekulargewicht 28.
Drei- und fünfwertig.

Geschichtliches. Im Jahre 1772 fand **Rutherford** (Edinburg), daß die atmosphärische Luft einen Bestandteil enthält, welcher an und für sich unfähig ist, Verbrennung und Atmung zu unterhalten. Einige Jahre später erkannten gleichzeitig **Scheele** und **Lavoisier**, daß die Luft aus Sauerstoff und jenem Gase bestehe, welches als Element von **Lavoisier** mit dem Namen *Azote* (α privativum und ζωή, Leben), woraus das deutsche Wort Stickstoff hergeleitet ist, bezeichnet wurde. **Chaptal** (1756 bis 1832) nannte dieses Gas später Nitrogène (Salpetererzeuger), daher die Bezeichnung Nitrogenium, und die Abkürzung für dasselbe: N.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich neben Sauerstoff frei in der Atmosphäre, von der er in 100 Tln. 77 Gewichts- oder 79 Volumtle. ausmacht. Obschon der Stickstoff nicht imstande ist, die Atmung und Verbrennung zu unterhalten, und er überhaupt nur an wenigen untergeordneten Prozessen, welche sich in der Atmosphäre vollziehen. Anteil nimmt, so ist doch sein Vorhandensein in derselben absolut erforderlich, um die Erde in ihrem gegenwärtigen Zustande zu erhalten. Ohne seine Anwesenheit in der Atmosphäre würde an eine Regulierung der Verbrennungsprozesse ebensowenig zu denken sein, wie an eine normale, dauernde Existenz der pflanzlichen und tierischen Organismen, welche unter der Wirkung des unverdünnten Sauerstoffs bald der Vernichtung anheimfallen müßten.

Im gebundenen Zustande findet sich der Stickstoff in großer Verbreitung, so z. B. als salpetrige Säure und Salpetersäure bzw. deren Salze, als Ammoniak, und zwar frei und gebunden, sowie endlich als wichtiger Bestandteil des Tier- und Pflanzenkörpers in vielen organischen Verbindungen (Harnstoff, Harnsäure, Eiweißkörper, Alkaloide).

Darstellung. Am einfachsten stellt man den Stickstoff dar, indem man der Luft den Sauerstoff entzieht. Dies kann geschehen:

1. Indem man in atmosphärische Luft, welche man über Wasser in einer tubulierten Glocke abgesperrt hat, ein Schälchen mit einem Stück trockenen Phosphors bringt, denselben mittels eines glühenden Drahtes durch den Tubus der Glocke entzündet und alsdann letzteren mit einem Stopfen verschließt. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid, welches sich bald in dem absperrenden Wasser löst, während nahezu reiner Stickstoff als farbloses, $^4/_5$ des ursprünglichen Luftvolums betragendes Gas zurückbleibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert der Phosphor unter obigen

Bedingungen allmählich allen Sauerstoff. Die Absorption des Sauerstoffs aus der über Quecksilber abgesperrten Luft bewirken auch andere leicht oxydierbare Stoffe, wie z. B. feuchtes Schwefeleisen, alkalische Pyrogallussäurelösung (s. organ. Teil) usw.

2. Indem man Luft aus einem Gasometer zunächst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure (um Kohlensäure und Wasser zu entfernen) und schließlich über Kupferspäne leitet, welche man in einem Rohre zum schwachen Glühen erhitzt. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd, und Stickstoff entweicht.

3. Stickstoff kann ferner erhalten werden durch tropfenweises Eintragen von Brom in wässeriges Ammoniak:

$4NH^3$	+	$3Br$	=	$3NH^4Br$	+	N
Ammoniak		Brom		Bromammonium		Stickstoff.

4. Mit großer Leichtigkeit erhält man reinen Stickstoff durch Erhitzen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniumnitrit, oder besser der wässerigen Lösung eines Gemisches aus 2 Tln. Kaliumnitrit und 1 Tl. Chlorammonium in einem geräumigen, mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben (Knapp), oder der Lösung von 1 Tl. Ammoniumnitrat, 1 Tl. Natriumnitrit und 1 Tl. Kaliumdichromat in 5 Tln. Wasser (Gibbs, Böttger):

$(NH^4)NO^2$	=	$2N$	+	$2H^2O$
Ammoniumnitrit		Stickstoff		Wasser.

Auch durch Erhitzen von gepulvertem Ammoniumdichromat: $(NH^4)^2Cr^2O^7$ (neben Chromoxyd und Wasser), oder von einem trockenen Gemisch gleicher Teile Chlorammonium und Kaliumdichromat (neben Chlorkalium, Chromoxyd und Wasser), sowie von Ammoniumnitrat mit Mangansuperoxyd auf 180 bis 200° C (neben Mangannitrat und Wasser) wird reiner Stickstoff gewonnen. Nach J. Mai werden 20 g Glycerin, drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Ammoniumnitrat bis zur gleichmäßigen Gasentwickelung erhitzt; das entwickelte Gas ist zur Reinigung zunächst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure zu leiten.

Der nach dem einen oder dem anderen Verfahren dargestellte Stickstoff ist über Wasser aufzufangen.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, nicht brennbares, bei sehr niederer Temperatur und sehr starkem Druck (— 145° C und 32 Atmosphären Druck) zu einer farblosen Flüssigkeit kondensierbares Gas vom spezif. Gew. 0,9674 (Luft = 1), 13,93 (H = 1). Der aus der atmosphärischen Luft dargestellte Stickstoff zeigt infolge eines geringen Gehaltes an Argon (s. Luft) ein etwas höheres spezifisches Gewicht als der künstlich gewonnene. Der flüssige Stickstoff siedet nach K. T. Fischer und Alt bei — 196,2° C und erstarrt zu einer kristallinischen Masse unter — 210,5° C. 1 Liter Stickstoff wiegt nach Ramsay bei 0° und 760 mm Druck 1,250 72 g. In Wasser löst er sich nur sehr wenig (1 Vol. Wasser bei 17,7° C 0,014 36 Vol.), etwas mehr in Alkohol (1 Vol. Alkohol bei 14,6° C 0,121 48 Vol.). In seinem chemischen Verhalten zeigt sich der Stickstoff als ein sehr indifferentes Element, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem, bei Rotglut oder unter Mitwirkung des elektrischen Funkens nur mit wenigen Elementen direkt vereinigt (Bor, Titan, Silicium, Magnesium, Calcium, Baryum, Strontium). Dagegen

bildet der Stickstoff auf indirektem Wege eine Reihe von Verbindungen, welche sich durch Beständigkeit und charakteristische Eigenschaften auszeichnen (Ammoniak, Ammoniumnitrit, Salpetersäure usw., s. dort). Der Stickstoff vermag weder die Verbrennung, noch die Atmung zu unterhalten.

Erkennung. Der Stickstoff kennzeichnet sich durch seine Indifferenz gegen Reagenzien; er bleibt zurück, wenn man die übrigen Bestandteile eines stickstoffhaltigen Gasgemisches durch geeignete Stoffe absorbieren läßt oder sie mit geeigneten Stoffen verbindet. Über die Bestimmung des Stickstoffs in der Luft s. dort, über den Nachweis und die Bestimmung desselben in organischen Stoffen s. II. organ. Teil.

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff sind drei bekannt, das Ammoniak: NH^3, das Diamid oder Hydrazin: N^2H^4, und die Stickstoffwasserstoffsäure: N^3H.

Ammoniak: NH^3.

Molekulargewicht: 17 (*16,93 H = 1; 17,06 O = 16*).

(In 100 Tln., N: 82,30, H: 17,70.)

Geschichtliches. Der Salmiak, aus dem im kleinen gewöhnlich das Ammoniak dargestellt zu werden pflegt, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ebenso scheint eine unreine, wässerige Ammoniaklösung schon früh im Gebrauch gewesen zu sein, wenigstens geben Geber (8. Jahrh.) und besonders Basilius Valentinus (15. Jahrh.) Vorschriften dazu. Gasförmiges Ammoniak wurde zuerst von Priestley im Jahre 1774 dargestellt und als alkalische Luft bezeichnet, ein Name, der später in *Alkali volatile* und in Ammoniak verwandelt wurde.

Vorkommen. Das Ammoniak findet sich nur in geringer Menge frei in der Natur vor, und zwar nur als das Produkt der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger Stoffe; häufiger kommt es vor in Verbindung mit Säuren, in Gestalt der sogenannten Ammoniumverbindungen (s. dort).

Bildung und Darstellung. 1. Das Ammoniak kann direkt durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff dargestellt werden, wenn man ein Gemisch beider Gase der dunkeln elektrischen Entladung aussetzt und gleichzeitig Sorge trägt, das gebildete Ammoniak durch vorhandene Schwefelsäure sofort zu entfernen. Ammoniak wird auch gebildet, wenn ein Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff oder Mischgas (s. S. 122) über Platinschwamm bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur geleitet wird.

Stickstoff vereinigt sich bei Glühhitze mit Magnesium zu Magnesiumstickstoff: Mg^3N^2, welcher durch Wasser unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird:

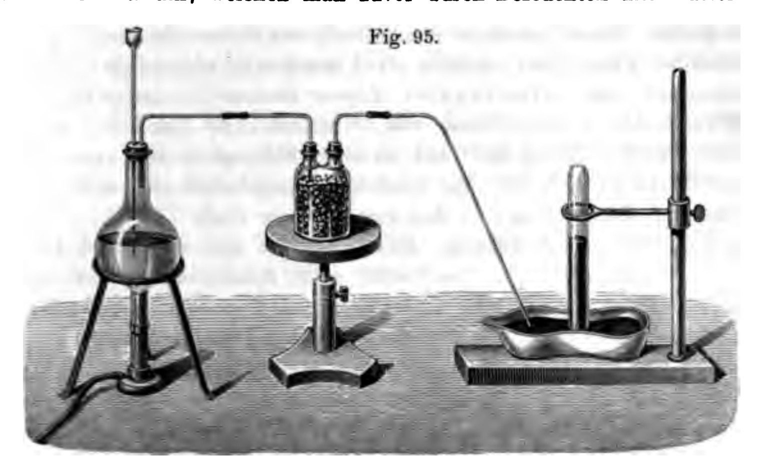
$$Mg^3N^2 + 3H^2O = 3MgO + 2NH^3.$$

2. Ammoniak entsteht ferner durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf salpetrigsaure und salpetersaure Salze, so z. B. beim Auflösen von Zink, Zinn oder Eisen in verdünnter Salpetersäure oder beim Erwärmen von Salpeter mit Zink und Kalilauge (s. Salpetersäurebestimmung).

3. In reichlicher Menge entsteht Ammoniak bei der Fäulnis und bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger, organischer Stoffe. Meistens ist das hierbei auftretende Ammoniak jedoch nicht rein, sondern gemengt mit Ammoniumverbindungen und anderen fremden Stoffen. Eine derartige unreine Ammoniaklösung war der früher durch Destillation von Harn gewonnene *Spiritus urinae*, sowie der durch trockene Destillation von Hirschhorn, Knochen, Blut usw. erzeugte Hirschhorngeist, *Spiritus cornu cervi*. Auch die Waschwässer des Leuchtgases, welche gegenwärtig fast das ausschließliche Material für die Darstellung des Ammoniaks und der Ammoniumverbindungen bilden, sind als eine mehr oder minder verunreinigte wässerige Lösung von Ammoniak und von Ammoniumverbindungen (vgl. Chlorammonium) zu betrachten.

4. Um reines Ammoniak zu bereiten, erhitzt man in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase oder Eisen ein Gemisch aus 1 Tl. Salmiak: NH^4Cl, und 2 Tln. Ätzkalk, welchen man zuvor durch Befeuchten mit Wasser zu

Fig. 95.



Pulver, Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, hat zerfallen lassen. Das sich entwickelnde Gas leitet man zunächst durch eine mit Ätzkalkstückchen (nicht mit Chlorcalcium, da dieses sich mit Ammoniak verbindet) angefüllte Woulffsche Flasche, um es von Wasser zu befreien, und fängt es dann über Quecksilber auf, oder leitet es auf den Boden eines umgedrehten trockenen Zylinders, aus dem es allmählich vermöge seines niedrigen spezifischen Gewichts die Luft vollständig verdrängt:

$2\,NH^4Cl$	$+$	$Ca(OH)^2$	$=$	$2\,NH^3$	$+$	$CaCl^2$	$+$	$2\,H^2O$
Chlorammonium		Calciumhydroxyd				Chlorcalcium		Wasser.

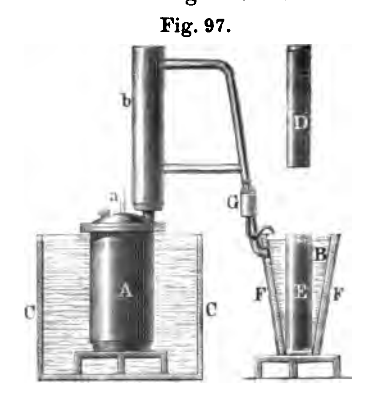
Auch aus käuflicher starker Ammoniakflüssigkeit läßt sich reines Ammoniakgas durch Erhitzen zum schwachen Sieden und Trocknen des entweichenden Gases mittels Ätzkalk (Fig. 95) erhalten.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses, stark alkalisch reagierendes, eigentümlich stechend riechendes Gas, welches sich bei — 40° oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 6 bis 7 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei — 33,5° C siedenden Flüssigkeit verdichtet, die unter — 75° kristallinisch

erstarrt [1]). Das spezifische Gewicht des Ammoniakgases beträgt 0,5895 (Luft = 1), 8,47 (H = 1), das des flüssigen Ammoniaks bei 0° = 0,6234 (Wasser = 1). 1 Liter Ammoniakgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck theoretisch 0,7620 g; in praxi wiegt es jedoch 0,775 g, da die Moleküle des Ammoniaks eine erhebliche Anziehungskraft aufeinander ausüben. Das Ammoniak läßt sich nicht durch eine Flamme an der Luft entzünden, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten. Dagegen verbrennt es im Sauerstoffgas mit gelblichgrüner Flamme zu Wasser und Stickstoff. Durch Glühhitze, ebenso durch die Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, unter Verdoppelung seines ursprünglichen Volums, zerlegt, und zwar sind in diesem verdoppelten Volumen, wie bereits früher erörtert, 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff enthalten (s. S. 80).

In Wasser löst sich das Ammoniak unter Wärmeentwickelung in sehr großer Menge zu einer den Geruch des Gases besitzenden, stark alkalischen Flüssigkeit, welche als **Ammoniakflüssigkeit**, **Ätzammoniak** oder **Salmiakgeist**, *Liquor ammonii caustici*, bezeichnet wird (s. dort). 1 Vol. Wasser von 0° nimmt 1148 Vol. NH^3, oder 1 g Wasser bei 0° 0,875 g NH^3 auf zu einer Flüssigkeit vom spezif. Gew. 0,870 = 47 Proz. NH^3. Die Löslichkeit vermindert sich mit der Zunahme der Temperatur, so daß bei 15° nur noch 727 Vol., bei 20° 654 Vol. NH^3 gelöst werden. Durch Kochen der wässerigen Lösung wird alles Ammoniak wieder ausgetrieben, so daß schließlich reines Wasser zurückbleibt. Leitet man einen raschen Luftstrom durch eine größere Menge einer konzentrierten Ammoniaklösung, so verdunstet das Gas mit solcher Schnelligkeit, daß die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkt des Quecksilbers: — 34°, sinkt. Die Verdunstungskälte, welche bei dem raschen Verdunsten des durch Druck verflüssigten Ammoniaks erzeugt wird, findet bei der **Carré**schen Eismaschine zur Herstellung von künstlichem Eis (Fig. 97) Verwendung.

Fig. 97.



Dieselbe besteht in ihrer einfachsten Form aus zwei starken eisernen Gefäßen *A* und *B*, welche durch Röhren miteinander verbunden

[1]) Kleine Mengen flüssigen Ammoniaks lassen sich leicht erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von trockenem Chlorsilber-Ammoniak: $AgCl + 2 NH^3$ (darstellbar durch Überleiten von trockenem Ammoniak über trockenes Chlorsilber), in einem starkwandigen, rechtwinkelig gebogenen, zugeschmolzenen Rohre (Fig. 96). Das Chlorsilber-Ammoniak zersetzt sich gegen 100° C in Chlorsilber und Ammoniak; ein Teil des letzteren wird alsdann durch den eigenen Druck in dem durch eine Kältemischung abgekühlten leeren Schenkel *c* des Rohres verdichtet.

Fig. 96.

b
c
a

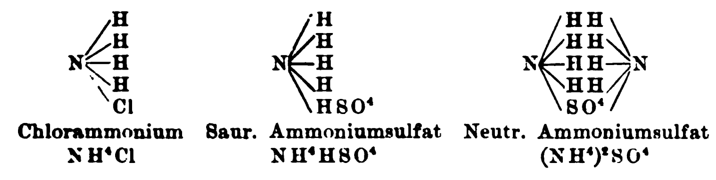
sind. Das Gefäß *A* enthält eine bei 0° gesättigte Ammoniakflüssigkeit, welche allmählich erwärmt wird, während man *B* durch kaltes Wasser abkühlt. Sobald der Druck in dem Inneren des Apparates 7 Atmosphären erreicht hat, verdichtet sich das aus *A* durch Erwärmen ausgetriebene Ammoniak in dem doppelwandigen Zylinder *B*. Ist das meiste Ammoniak aus *A* ausgetrieben, so bringt man das zu gefrierende Wasser in einen Einsatzzylinder *D* welcher in den in *B* befindlichen Hohlraum *E* genau paßt, und kühlt *A*, durch kaltes Wasser ab. Das in *B* befindliche Ammoniak verdunstet jetzt mit großer Schnelligkeit, da es von dem in *A* befindlichen Wasser begierig absorbiert wird, und bewirkt dadurch eine solche Temperaturerniedrigung, daß das in dem Einsatzzylinder *D* befindliche Wasser gefriert. Bei der Lindeschen Eismaschine findet reines, verflüssigtes Ammoniak, welches durch eine doppeltwirkende Saug- und Druckpumpe abwechselnd verdampft und wieder verflüssigt wird, zur Kälteerzeugung Verwendung.

Auch Alkohol (1 Vol. löst etwa 330 Vol.) und Äther, sowie Salzlösungen absorbieren Ammoniak in reichlicher Menge. Frisch ausgeglühte Holzkohle absorbiert bei 15° C ihr 157,7 faches Volum an Ammoniakgas.

Mit Säuren verbindet sich das Ammoniak direkt zu Salzen, welche mit denen der Alkalimetalle große Ähnlichkeit haben und als Ammoniumverbindungen bezeichnet werden (s. dort); z. B.:

$$NH^3 + HCl = NH^4Cl$$
$$NH^3 + H^2SO^4 = NH^4HSO^4$$
$$2NH^3 + H^2SO^4 = (NH^4)^2SO^4.$$

In diesen Ammoniumverbindungen tritt der Stickstoff fünfwertig auf, da außer den drei bereits durch Wasserstoff gesättigten Valenzen noch eine Affinität desselben durch Wasserstoff, die fünfte durch den Rest der betreffenden Säure gesättigt wird:



Chlorammonium NH^4Cl — Saur. Ammoniumsulfat NH^4HSO^4 — Neutr. Ammoniumsulfat $(NH^4)^2SO^4$

Den in diesen Verbindungen auftretenden einwertigen, im freien Zustande nicht darstellbaren Rest: NH^4, welcher in seinem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen zeigt, bezeichnet man als Ammonium.

Erkennung. Größere Mengen freien Ammoniaks sind leicht durch den charakteristischen Geruch, die Blaufärbung des roten Lackmuspapieres, die Schwärzung eines mit neutraler Mercuronitratlösung getränkten Papieres (Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$), sowie an der Bildung weißer Nebel zu erkennen, welche man bei der Näherung eines mit Salzsäure angefeuchteten Glasstabes (Chlorammonium: NH^4Cl) beobachtet. Zum Nachweis kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniumverbindungen bedient man sich des Nesslerschen Reagens (siehe S. 147). Ist das Ammoniak nicht frei vorhanden, sondern an

eine Säure gebunden, so erwärmt man das betreffende Salz mit etwas Kali- oder Natronlauge. Hierdurch wird das Ammoniak in Freiheit gesetzt und kann dann wie oben erkannt werden, z. B.:

$$NH^4Cl + NaOH = NaCl + NH^3 + H^2O.$$

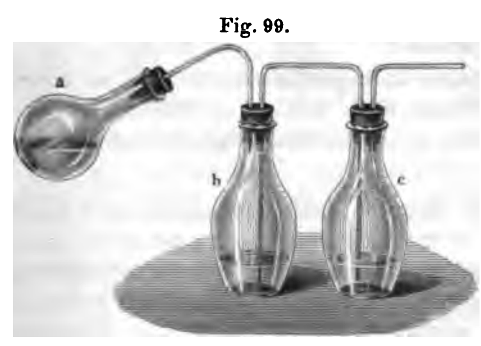
Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks kann auf gewichtsanalytischem und auf maßanalytischem Wege zur Ausführung gelangen.

1. Gewichtsanalytisch. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung geschieht in den durch Fig. 98 und Fig. 99 veranschaulichten Apparaten.

Fig. 98.



Fig. 99.



Um sich von dem Dichtschließen derselben zu überzeugen, bringt man in die Flasche *b* (Fig. 98), bezüglich die Flasche *c* (Fig. 99) so viel Wasser, daß das betreffende Glasrohr darin eintaucht. Hierauf saugt man an dem Apparate derartig, daß einige Luftblasen durch das in *b* (Fig. 98), bezüglich in *c* (Fig. 99) befindliche Wasser hindurchgehen. Infolge der auf diese Weise in dem Apparate bewirkten Luftverdünnung muß das Wasser in dem eintauchenden Glasrohre steigen, und man hat alsdann nur zu beobachten, ob das erreichte Niveau in demselben unverändert längere Zeit stehen bleibt oder nicht. Schließt der Apparat, so ist ersteres der Fall, schließt derselbe dagegen nicht, so sinkt das Niveau des Wassers in dem Glasrohre. Bei der Prüfung des durch Fig. 99 veranschaulichten Apparates darf das die Flaschen *b* und *c* verbindende Glasrohr nur in *c*, nicht etwa in *b*, in Wasser eintauchen, ferner sind nur wenige Luftblasen hindurch zu saugen, damit das Niveau des Wassers in dem verbindenden Glasrohr stehen bleibt und nicht etwa infolge zu starken Saugens nach *b* übergerissen wird.

Behufs Ausführung einer Ammoniakbestimmung wird der Kolben *a* etwa $^1/_3$ mit verdünnter Natronlauge gefüllt und in die Kochflasche *b* (Fig. 98), bezüglich in die Kolben *b* und *c* (Fig. 99), je etwa 3 g offizineller Salzsäure, mit etwas Wasser verdünnt, gebracht. Nachdem man sich von dem Schließen des Apparates überzeugt

hat, bringt man die betreffende Ammoniumverbindung, von der man sich 0,3 bis 0,5 g, oder im Falle einer Mischung mit anderen Salzen entsprechend mehr, in einem 1 cm weiten und etwa 3 cm langen Gläschen abgewogen, in den Kolben *a*, schließt sofort den Stopfen, spült durch Bewegen die Substanz aus dem Gläschen heraus und destilliert annähernd die größere Hälfte der Flüssigkeit ab. Bei Substanzen, welche sich in Natronlauge nicht lösen, verfahre man in der Weise, daß man dieselben (etwa 0,5 g) direkt in den Kolben *a* bringt, die in dem Kolbenhalse haftenden Teile mit wenig Wasser in den Kolben hineinspritzt, dann Natronlauge zufügt, hierauf den Apparat rasch schließt und die Mischung der Destillation unterwirft. Das auf diese Weise ausgetriebene Ammoniak wird von der vorgelegten Salzsäure in Chlorammonium übergeführt, welches nach Beendigung der Operation mit überschüssiger Platinchloridlösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre im Wasserbade zur Trockne einzudampfen ist. Der Verdampfungsrückstand ist sodann mit einem Gemisch aus 3 Tln. absoluten Alkohols und 1 Tl. Äther aufzuweichen, auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) zu sammeln, mit diesem Gemisch, welches nur das überschüssige Platinchlorid, nicht aber das gebildete Ammoniumplatinchlorid löst, so lange auszuwaschen, bis die Flüssigkeit farblos abfließt, dann bei 50° und schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und endlich zu wägen. Aus der so ermittelten Menge von Ammoniumplatinchlorid berechnet sich das Ammoniak:

$$\underset{(443,8)}{(NH^4)^2PtCl^6} : \underset{(34)}{2\,NH^3} = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x.$$

Das gebildete Ammoniumplatinchlorid kann auch auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Äther-Alkohol und Trocknen durch Glühen in Platin übergeführt werden. Zu diesem Behufe bringt man dasselbe mit dem Filter in einen Porzellantiegel, erhitzt zunächst im bedeckten Tiegel gelinde bis zur Entfernung des Chlorammoniums, dann im halb geöffneten Tiegel noch stark bis zum konstanten Gewicht. Die Berechnung des Ammoniaks aus dem zurückgebliebenen Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(194,8)}{Pt} : \underset{(34)}{2\,NH^3} = \text{gef. Menge Pt} : x.$$

2. Maßanalytisch. Die Ausführung der eigentlichen Ammoniakbestimmung ist entsprechend der gewichtsanalytischen Bestimmung auszuführen (s. S. 304), nur mit dem Unterschiede, daß man in einen der Kolben *c* oder *b* nicht offizinelle Salzsäure, sondern aus der Salzsäurebürette 10 bis 20 ccm Normal-Salzsäure einfließen läßt. Nach Beendigung der Operation ist dann die Flüssigkeit aus den Kolben *b* und *c* in eine geräumige Porzellanschale zu gießen, dieselben ebenso wie das dazwischen befindliche Verbindungsrohr gut nachzuspülen, wenige Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung [1]) zuzusetzen und dann so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Umrühren zufließen zu lassen, als zur Neutralisation erforderlich ist. Die Neutralisation der sauren Flüssigkeit gibt sich durch den Übergang der Rotfärbung in Rotviolett (bei Anwendung von Lackmuslösung) oder von Blaßgelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäurelösung) zu erkennen. Hat man sich zur maßanalytischen Ammoniakbestimmung des durch Fig. 98 illustrierten Apparates bedient, so kann die Rücktitration des angewendeten Säureüberschusses direkt in der vorgelegten Kochflasche *b* ausgeführt werden. Aus der hierzu verbrauchten Menge $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge berechnet man dann die über-

[1]) Phenolphtaleïnlösung ist hierzu nicht verwendbar (vgl. S. 257).

schüssig gewesene Normal-Salzsäure, zieht diese von den ursprünglich angewendeten 10, bezüglich 20 ccm ab, findet so aus der Differenz die Menge an Normal-Salzsäure, welche zur Neutralisation des entwickelten Ammoniak wirklich erforderlich war, und hieraus leicht die Menge des Ammoniaks selbst.

Angenommen, es seien 0,39 g Chlorammonium abgewogen, vorgelegt seien 10 ccm Normal-Salzsäure und zur Rücktitration des Säureüberschusses seien 27 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 2,7 ccm Normal-Kalilauge erforderlich gewesen.

Da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt (vgl. S. 268), so waren zur Neutralisation des aus 0,39 g Chlorammonium entwickelten Ammoniaks 10 — 2,7 = 7,3 ccm Normal-Salzsäure verbraucht worden. Da nach der Gleichung

$$\underset{36,5}{HCl} + \underset{17}{NH^3} = NH^4Cl$$

36,5 Tle. HCl 17 Tln. NH^3 entsprechen, so werden die in 7,3 ccm Normal-Salzsäure enthaltenen 0,26645 g HCl (7,3 × 0,0365 = 0,26645) 0,1241 g NH^3 entsprechen:

$$36,5 : 17 = 0,26645 : x; \quad x = 0,1241,$$

0,39 g Chlorammonium enthalten somit 0,1241 g NH^3, oder 31,82 Proz.

$$0,39 : 0,1241 = 100 : x; \quad x = 31,82.$$

Vorstehende Rechnung läßt sich noch dadurch vereinfachen, daß 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl 0,017 g NH^3 entspricht; die 7,3 ccm Normal-Salzsäure, welche erforderlich waren, um das aus 0,39 g Chlorammonium ausgetriebene Ammoniak zu sättigen, mithin 7,3 × 0,017 = 0,1241 g NH^3 entsprechen.

Diamid, Diamin oder Hydrazin: $H^2N—NH^2$, wird als Sulfat in glasglänzenden, tafelförmigen Kristallen erhalten durch kürzeres Erwärmen des diazoessigsauren Kaliums (s. II. organ. Teil) mit verdünnter Schwefelsäure (Curtius). Diamidsulfat entsteht auch aus Nitrosoparaldimin (siehe II. organ. Teil), welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aldehydammoniak als gelbes Öl gebildet wird, durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure. Diamid läßt sich ferner durch Kochen von Amidoguanidin: $CN^3H^4.NH^2$ (s. II. organ. Teil), mit Natronlauge darstellen (J. Thiele):

$$CN^3H^4.NH^2 + 2NaOH + H^2O = N^2H^4 + 2NH^3 + Na^2CO^3.$$

Auch durch Reduktion von Stickoxyd-Kaliumsulfit: K^2SO^3, N^2O^2, welches durch Einleiten von Stickoxyd in gesättigte Kaliumsulfitlösung, bei Gegenwart von Kalilauge, erhalten wird, mit Natriumamalgam bei 0°, wird Diamid gebildet (Raschig):

$$K^2SO^3, N^2O^2 + 6H = N^2H^4 + K^2SO^4 + H^2O.$$

Zur Isolierung des auf die eine oder die andere Weise gebildeten Diamids dient dessen Sulfat oder die in Wasser unlösliche, kristallisierbare Verbindung des freien Diamids mit Benzaldehyd, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder Diamidsulfat liefert.

Das freie Diamid, welches durch Erwärmen seines Sulfats mit Kalilauge erhalten wird, zeigt einen eigentümlichen, jedoch kaum an Ammoniak erinnernden Geruch: dasselbe greift Nase und Rachen stark an. Das Diamid ist in Wasser leicht löslich, bläut rotes Lackmuspapier, liefert mit Salzsäure Nebel und reduziert, zum Unterschied von Ammoniak, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung.

Das Diamid verbindet sich bei der Abscheidung aus seinen Salzen durch starke Basen mit Wasser zu **Diamidhydrat**: $N^2H^4 + H^2O$ oder $N^2H^5.OH$. Letzteres bildet eine farblose, laugenartig schmeckende, an der Luft rauchende, stark reduzierend wirkende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,0305 bei 21° C, die bei 119° C ohne Zersetzung siedet und bei — 40° C zu einer blätterigen Kristallmasse erstarrt. Kochendes Diamidhydrat greift Glas stark an und zerstört Kork und Gummi. Wird das Diamidhydrat mit viel Ätzbaryt unter vermindertem Druck destilliert, so geht **wasserfreies Diamid**: N^2H^4, über. Letzteres erstarrt beim Abkühlen zu einer Kristallmasse, die bei + 2° C schmilzt und bei 113,5° C siedet (Lobry de Bruyn).

Das Diamid verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einbasischer Säuren zu sehr beständigen, ebenfalls reduzierend wirkenden Salzen, welche auf niedere Organismen stark giftig wirken. Das **Diamiddihydrochlorid**: $N^2H^4(HCl)^2$, bildet glasglänzende Oktaeder, das **Diamidmonohydrochlorid**: N^2H^4, HCl, welches daraus durch Erhitzen auf 180° C entsteht, weiße Nadeln. Das **neutrale Diamidsulfat**: $(N^2H^4)^2H^2SO^4$, kristallisiert in zerfließlichen Tafeln; das **saure Diamidsulfat**: N^2H^4, H^2SO^4, bildet sehr beständige, glasglänzende Kristalle, die sich bei 20° C in 33 Tln. Wasser lösen.

Die Diamidsalze enthalten zum Teil das hypothetische zweiwertige Radikal N^2H^6, **Diammonium**, zum Teil den hypothetischen einwertigen Atomkomplex N^2H^5:

$$\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix}$$

$N^2H^4(HCl)^2$ $\qquad\qquad$ N^2H^4, HCl.

Stickstoffwasserstoffsäure oder Azoimid: N^3H oder $\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>NH$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoyldiamid: $N^2H^3.CO—C^6H^5$, resultiert Benzoylazoimid: $C^6H^5—CO.N<\!\!\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}$, in farblosen, bei 29 bis 30° C schmelzenden Prismen, welche durch Kochen mit Natronlauge Natriumbenzoat und **Stickstoffnatrium**: N^3Na, liefern (Curtius). Letztere Verbindung, die sich aus Wasser umkristallisieren und durch Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung fällen läßt, resultiert auch beim Leiten von trockenem Stickoxydul über Natriumamid: NH^2Na, welches auf 190° C erhitzt ist (Wislicenus):

$$2NH^2Na + N^2O = N^3Na + NaOH + NH^3.$$

Das hierzu erforderliche **Natriumamid**: NH^2Na, entsteht als eine kristallinische, nach dem Erkalten olivengrüne Masse beim mäßigen Erhitzen von Natrium in trockenem Ammoniakgase. Aus dem Stickstoffnatrium entsteht durch Ansäuern die **Stickstoffwasserstoffsäure**: N^3H, welche bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergeht. Eine Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure resultiert auch bei der Einwirkung von gasförmigem oder besser von verflüssigtem Salpetrigsäureanhydrid auf eine verdünnte, auf 0° abgekühlte Lösung von Diamidhydrat (Curtius):

$$N^2O^3 + 2N^2H^4, H^2O = 2N^3H + 4H^2O.$$

Auch durch Destillation einer wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Hydrazinsulfat mit Wasserstoffsuperoxyd (Browne) oder mit Kaliumnitrit wird eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure erhalten. Die auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g Hydrazinsulfat in 200 ccm Wasser und 12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) werde zu diesem Zweck mit einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 3,3 g Kaliumnitrit ver-

setzt. Nachdem die Gasentwickelung beendet ist, wird die Mischung mit vorgelegtem Kühler der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge der gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure ist in den ersten Anteilen (50 bis 60 ccm) des Destillates enthalten. Durch fraktionierte Destillation kann diese verdünnte Säure noch weiter konzentriert werden (Dennstedt, Göhlich).

Durch wiederholtes Fraktionieren ihrer wässerigen Lösung und schließliches Entwässern mit Chlorcalcium wird die Stickstoffwasserstoffsäure rein erhalten. Sie bildet eine farblose, leicht bewegliche, überaus stechend riechende, bei 37° C siedende, höchst explosible Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Bei der Destillation der wässerigen Lösung geht zunächst eine konzentriertere Säure, dann konstant eine verdünntere über. Auch die 27 prozentige wässerige Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure besitzt noch einen unerträglichen Geruch und erzeugt mit Ammoniakgas dichte Nebel von Stickstoffammonium: N^4H^4 oder $N^3.NH^4$, einer dem Chlorammonium sehr ähnlichen, leicht flüchtigen, in farblosen Prismen kristallisierenden Verbindung. Mit Diamidhydrat liefert die Stickstoffwasserstoffsäure leicht flüchtige Prismen von Stickstoffdiammonium: N^5H^5 oder $N^3 . N^2H^5$. Die Stickstoffwasserstoffsäure löst Kupfer, Zink, Eisen usw. unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. In ihrem Verhalten zeigt die Stickstoffwasserstoffsäure große Ähnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure: sie fällt Silber- und Quecksilberoxydulsalze. Die Säure wirkt schwach reduzierend und besitzt, wie ihre Salze, stark explosible Eigenschaften.

Das dem Chlorsilber sehr ähnliche, nur lichtbeständigere Stickstoffsilber: N^3Ag, scheidet sich auch direkt aus beim Zusammenbringen konzentrierter wässeriger Lösungen von Silbernitrit: $AgNO^2$, und Hydrazinsulfat: N^2H^4, H^2SO^4,

$$AgNO^2 + N^2H^4, H^2SO^4 = N^3.Ag + H^2SO^4 + 2H^2O.$$

Hydroxylamin (Oxyammoniak): $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$.

Diese, dem Ammoniak sehr ähnliche Base läßt sich auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt ist. Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf die organischen Nitrosoverbindungen, die Salpetersäureäther, sowie die meisten Oxyde des Stickstoffs, bei Gegenwart freier Säure, so z. B. aus Stickoxyd und Salpetersäure. Reichlicher erhält man es durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther oder durch längeres Erwärmen letzter Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (Lossen) im Gewichtsverhältnis der Gleichung:

$$C^2H^5.NO^3 + 3SnCl^2 + 6HCl = NH^3O + C^2H^6O + H^2O + 3SnCl^4.$$

Salmiakfreies, salzsaures Hydroxylamin wird direkt leicht erhalten durch allmähliches Eintragen von 100 g feuchtem Knallquecksilber (siehe II. organ. Teil) in 300 g konzentrierte reine Salzsäure und Erwärmen der Mischung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung:

a) $C^2HgN^2O^2 + 2HCl + 4H^2O = HgCl^2 + 2NH^2.OH + 2CH^2O^2$
Knallquecksilber — Ameisensäure.

b) $CH^2O^2 + 2HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + CO^2 + 2HCl.$

Nach dem Verdünnen mit Wasser ist hierauf das Reaktionsprodukt zu filtrieren, durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber zu befreien, die aber-

mals filtrierte Flüssigkeit zur Trockne einzudampfen und der Rückstand aus heißem Alkohol umzukristallisieren. Ausbeute 33 g reines salzsaures Hydroxylamin (Carstanjen, Ehrenberg).

Zur technischen Darstellung von Hydroxylaminsulfat: $HO.NH^2$, H^2SO^4, wird hydroxylamindisulfosaures Kalium: $HO.N(SO^3K)^2$ (s. unten), mit Wasser längere Zeit auf 100° C oder kurze Zeit auf 130° C erhitzt (Raschig):

$$HO.N(SO^3K)^2 + 2H^2O = HO.NH^2, H^2SO^4 + K^2SO^4.$$

Das leicht lösliche Hydroxylaminsulfat wird hierauf von dem schwer löslichen Kaliumsulfat durch Kristallisation getrennt.

Um reines, kristallisiertes Hydroxylamin zu gewinnen, versetzt man eine Lösung des Hydrochlorids in Methylalkohol mit einer berechneten Menge einer Lösung von Natrium in Methylalkohol, filtriert das ausgeschiedene Chlornatrium ab, verjagt alsdann den Methylalkohol bei 100 mm Druck auf dem Wasserbade und destilliert schließlich das restierende Hydroxylamin bei noch geringerem Druck über. In der gut gekühlten Vorlage erstarrt dasselbe zu harten, farb- und geruchlosen, hygroskopischen Nadeln, die bei 33° C schmelzen und unter einem Druck von 22 mm bei 58° C sieden. Unter 15° C ist das reine Hydroxylamin ziemlich beständig. Rasch auf dem Platinbleche erhitzt, zersetzt es sich heftig unter Bildung einer gelben Flamme. Auch schon bei 80 bis 100° C wird es unter gewöhnlichem Druck explosionsartig zersetzt. In reinem Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es kaum löslich (Lobry de Bruyn).

Die Lösung des freien Hydroxylamins ist eine farblose, geruchlose, alkalisch reagierende, stark reduzierende Flüssigkeit, welche sich nur unter teilweiser Zersetzung verflüchtigen läßt. Die Salze des Hydroxylamins entstehen, ähnlich denen des Ammoniaks, durch direkte Vereinigung dieser Base mit Säuren. Die Hydroxylammoniumsalze sind meist in Wasser und Alkohol, namentlich in der Wärme, löslich, nur das neutrale Phosphat und das Oxalat lösen sich schwer in Wasser. Sie kristallisieren wasserfrei. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter plötzlicher Gasentwickelung. Die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle machen das Hydroxylamin aus seinen Salzen frei, jedoch findet durch einen Überschuß von Alkalihydroxyd leicht eine weitere Zersetzung desselben statt.

Wird eine Lösung des salzsauren Hydroxylamins mit Schwefligsäureanhydrid gesättigt und hierauf eingedampft, so scheidet sich Amidosulfosäure: $NH^2.SO^3H$, in farblosen, rhombischen, ziemlich beständigen Kristallen aus. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird Hydroxylamin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung bei 40° vollständig in Salpetersäure übergeführt. Kaliumpermanganatlösung wird durch Hydroxylamin entfärbt, und zwar werden in der Kälte auf 1 Mol. $NH^2.OH$ etwas mehr als 2, in der Siedehitze $1^1/_2$ Atome Sauerstoff verbraucht.

Erkennnung. Fügt man zu Kali- oder Natronlauge, die mit einer geringen Menge Kupfersulfatlösung versetzt ist, eine Spur eines Hydroxylaminsalzes, so entsteht sofort oder bei gelindem Erwärmen ein rötlichgelber Niederschlag von Kupferoxydul. Aus der Lösung der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze scheidet Hydroxylamin die Metalle ab.

Versetzt man die verdünnte, wässerige Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit einigen Tropfen verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und hierauf mit Natronlauge in mäßigem Überschuß, so tritt zunächst eine gelbe Färbung ein, die beim Erhitzen zum Sieden in schön Kirschrot übergeht (Simon).

Zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylamins kocht man die Salze desselben mit Ferrisulfatlösung im Überschuß und titriert hierauf das gebildete Ferrosulfat mit Chamäleonlösung:

$$2Fe^2(SO^4)^3 + 2NH^3O, HCl = 4FeSO^4 + 2H^2SO^4 + 2HCl + N^2O + H^2O$$
$$10FeSO^4 + 8H^2SO^4 + 2KMnO^4 = 5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 8H^2O.$$

Bei der Ausführung der Titration wendet man auf 0,1 g salzsaures Hydroxylamin 20 ccm kalt gesättigter Eisenammoniakalaunlösung an, kocht nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mindestens fünf Minuten lang, fügt dann das doppelte Volum Wasser zu und titriert sofort das gebildete Ferrosulfat mit titrierter Chamäleonlösung. 316,2 g $KMnO^4$ = 165 g $NH^2.OH$ (Raschig).

Das Hydroxylamin läßt sich auch in seinen Salzen durch Titration mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung, bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat (zur Bindung der gebildeten Jodwasserstoffsäure) bestimmen (Meyeringh):

$$2NH^2.OH + 4J = N^2O + H^2O + 4HJ.$$

Zur Titration fügt man zunächst einen geringen Überschuß von Jodlösung zu und titriert letzteren mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Anwendung. Von den Hydroxylaminsalzen finden das Hydrochlorid: NH^3O, HCl, und das Sulfat: $(NH^3O)^2H^2SO^4$, welche beide farblose, monokline Prismen bilden, beschränkte arzneiliche Anwendung; sie dienen ferner zur Darstellung der Oxime (s. II. organ. Teil).

Die Reinheit dieser Hydroxylaminsalze ergibt sich durch das Äußere, die Flüchtigkeit, die Löslichkeit in erwärmtem, starkem Alkohol, die Abwesenheit von Metallen (Zinn, Quecksilber, Eisen), sowie durch die Bestimmung des Gehaltes.

Hydroxylaminsulfosäuren. Das Kaliumsalz der im freien Zustande nicht bekannten Hydroxylamindisulfosäure: $HO.N(SO^3K)^2 + 2H^2O$, resultiert in farblosen, harten, durchsichtigen, glänzenden Kristallen, wenn Kaliumnitrit: KNO^2, und saures Kaliumsulfit: $KHSO^3$, in der Kälte in konzentrierter Lösung nach folgender Gleichung zusammengebracht werden:

$$KNO^2 + 2KHSO^3 = HO.N(SO^3K)^2 + KOH.$$

Durch Kochen mit Wasser läßt sich aus obigem, wenig beständigem Salze das Kaliumsalz der auch im freien Zustande bekannten Hydroxylaminmonosulfosäure: $HO.NH.SO^3K$, gewinnen (Raschig).

Sulfosäuren des Ammoniaks. Auch von dem Ammoniak: NH^3, leiten sich durch Ersatz von 3, 2 und 1 Atom H durch die einwertige Sulfonsäuregruppe: SO^3H oder $\overset{HO}{}\!>\!S\!<\!\overset{O}{\underset{O}{}}$, Sulfosäuren ab, von denen jedoch nur die Amidosulfosäure: $NH^2.SO^3H$, im freien Zustande bekannt ist (s. oben). Nitrilosulfosaures Kalium: $N(SO^3K)^3 + 2H^2O$, entsteht in farblosen Nadeln durch Zusammenbringen der konzentrierten Lösungen von 1 Mol. Kaliumnitrit und etwas mehr als 3 Mol. neutralen Kaliumsulfits: K^2SO^3, und Lösen und Wiedererkaltenlassen des zunächst gebildeten Kristallbreies in wenig Wasser. Beim Durchfeuchten mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgendem Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser geht obiges Salz in imidosulfosaures Kalium: $NH(SO^3K)^2$, über (farblose Blättchen), wogegen durch Kochen mit wenig Wasser daraus das rhombische Kristalle bildende amidosulfosaure Kalium: $NH^2.SO^3K$, entsteht (Raschig).

Halogenverbindungen des Stickstoffs. Die Zusammensetzung dieser leicht zersetzbaren, höchst explosiven Verbindungen ist zum Teil noch nicht mit Sicherheit festgestellt; sie leiten sich vom Ammoniak: NH^3, in der Weise ab, daß ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt sind.

Der **Chlorstickstoff**, welcher als ein gelbliches Öl bei der Einwirkung von Chlor im Überschuß auf Ammoniak- oder Salmiaklösung entsteht, ist ein Gemenge von verschiedenen Chlorsubstitutionsprodukten des Ammoniaks; der **reine Chlorstickstoff**: NCl^3, resultiert als ein **höchst explosibles** Liquidum von unangenehmem, die Schleimhäute heftig reizendem Geruch, dessen spezif. Gewicht 1,65 beträgt, wenn obiges Gemisch von neuem mit Chlor behandelt wird. Der **Bromstickstoff**: NBr^3, ist ein dunkelrotes Öl; er entsteht durch Einwirkung von Bromkalium auf Chlorstickstoff. **Jodstickstoff**: $NH^3 + NJ^3$, ist ein schwarzes, im trockenen Zustande **sehr explosives** Pulver, welches durch Zusammenbringen von Jod mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak gebildet wird. Durch Auswaschen mit Wasser geht die Verbindung $NH^3 + NJ^3$ allmählich in NHJ^2, vielleicht auch in NJ^3 über.

Atmosphärische Luft.

Geschichtliches. Bis zu dem 17. Jahrhundert, in welchem zuerst durch **Mayon** die Zusammengesetztheit der Luft und das Vorhandensein des Sauerstoffs darin gemutmaßt wurde, betrachtete man die atmosphärische Luft als ein Element. Erst durch die Entdeckung des Stickstoffs durch **Rutherford** und die des Sauerstoffs durch **Priestley** und **Scheele**, sowie durch die Untersuchungen von **Lavoisier** und **Cavendish** ist die Natur und die Zusammensetzung der Atmosphäre festgestellt.

Eigenschaften. Die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche man als atmosphärische Luft oder Atmosphäre bezeichnet, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff, neben kleinen Mengen von Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, **Argon** und anderen Edelgasen, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat, Chlornatrium, sowie anderen Verbindungen. 100 Vol. Luft enthalten durchschnittlich:

78,35	Vol.	Stickstoff,
20,77	„	Sauerstoff,
0,84	„	Wasserdampf,
0,03	„	Kohlensäureanhydrid.

Das Verhältnis des Stickstoffs (mit Einschluß des Argons) zum Sauerstoff ist in der Atmosphäre, wenn man absieht von den kleinen Schwankungen, die durch die herrschende Windrichtung verursacht werden, auf allen Punkten der Erde, zu allen Jahres- und Tageszeiten nahezu unverändert gefunden worden, indem man im Mittel in 100 Vol.-Tln. trockener, kohlensäurefreier Luft 79 Vol. Stickstoff (78,9 bis 79,1 Vol.) und 21 Vol. Sauerstoff (20,9 bis 21,1 Vol.[1]) ermittelte. Dem Gewichte nach sind in 100 Gew.-Tln. atmosphärischer Luft: 76,8 Gew.-Tle. Stickstoff und 23,2 Gew.-Tle. Sauerstoff vorhanden.

---

[1]) Nach den Versuchen von Ph. v. **Jolly** schwankt der Sauerstoffgehalt der Luft zwischen 20,53 und 21,01 Proz.; der größte Sauerstoffgehalt ist unter herrschendem Polarstrome, der geringste unter herrschendem Äquatorialstrome oder Föhn vorhanden.

Sehr wechselnd dagegen ist der Gehalt der Atmosphäre an **Wasserdampf**, welcher zum größten Teil durch die Verdunstung des Wassers der Flüsse und Meere der Atmosphäre zugeführt wird. Die Menge desselben ist im allgemeinen abhängig von der Temperatur und der herrschenden Windrichtung. Je höher die Temperatur der Luft ist, um so mehr kann sie an Wasserdampf aufnehmen und umgekehrt. Selten ist jedoch der Wassergehalt der Atmosphäre ein der obwaltenden Temperatur genau entsprechender, selten ist also eine vollständige Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf vorhanden. Wird die Temperatur der Luft durch irgend welche Veranlassungen unter die Temperatur abgekühlt, bei welcher der vorhandene Wasserdampf noch als solcher bestehen kann, so wird der vorhandene Überschuß an Wasserdampf als flüssiges oder festes Wasser ausgeschieden (Nebel, Wolken, Regen, Schnee).

Der **Kohlensäuregehalt** der Luft, welcher dem Atmungsprozesse der Menschen und Tiere, den Prozessen der Fäulnis, Verwesung und Verbrennung organischer Stoffe, sowie direkt dem Erdinnern seinen Ursprung verdankt, schwankt zwischen 2,7 und 4,5 Vol. Kohlensäureanhydrid: CO^2, auf 10000 Vol. Luft; er beträgt im Mittel 3 Vol. auf 10000 Vol. In Räumen, wo sich viele Menschen oder Tiere aufhalten, oder wo viel Leuchtgas oder andere kohlenstoffhaltige Stoffe verbrannt werden, ist die Luft bei weitem reicher an Kohlensäureanhydrid. Eine gute Ventilation hat in letzteren Fällen eine für das gesunde Leben der Menschen und Tiere schädliche Anhäufung von Kohlensäureanhydrid zu verhindern.

Auch der Gehalt an **Ammoniak**, welches durch die Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe erzeugt wird, ist in der Atmosphäre ein wechselnder. Das Ammoniak wird teilweise durch die vorhandene Kohlensäure gebunden, teils durch das fast immer in kleiner Menge in der Atmosphäre vorhandene Ozon in Ammoniumnitrit: $NH^4.NO^2$, und Wasserstoffsuperoxyd, H^2O^2, verwandelt, deren Vorkommen in der Atmosphäre zum Teil hierdurch eine Erklärung findet:

$$2NH^3 + 4O^3 = NH^4.NO^2 + H^2O^2 + 4O^2.$$

Ein Teil des auf diese Weise gebildeten Ammoniumnitrits wird dann durch weitere Oxydation in Ammoniumnitrat: $NH^4.NO^3$, verwandelt.

Edelgase. Unter diesem Namen faßt man die in der jüngsten Zeit entdeckten, in der Atmosphäre in geringer Menge enthaltenen Gase Argon: A, Atomgew. 39,9; Helium: He, Atomgew. 4; Neon: Ne, Atomgew. 20; Krypton: Kr, Atomgew. 81,8; und Xenon: X, Atomgew. 128, zusammen. Diese Elemente zeichnen sich durch große Indifferenz in ihrem chemischen Verhalten, sowie dadurch aus, daß sie im Molekül nur ein Atom enthalten (s. S. 89).

Das Argon ist zu 0,9 bis 1 Proz. in der atmosphärischen Luft, sowie in vulkanischen Gasen und in Mineralwässern (z. B. in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, den Geyserquellen Islands, in den Schwefelwässern der Pyrenäen), enthalten. Obschon es den Anschein hat, als ob das Vorkommen des Argons in der Luft bereits 1785 von Cavendish beobachtet ist, so konstatierten doch erst Lord Rayleigh und Ramsay 1894 mit Sicherheit, daß das spezifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffs infolge der Beimengung des Argons höher ist, als das des auf künstlichem Wege dargestellten (nach Ramsay wiegt 1 Liter reiner Stickstoff 1,2507 g, 1 Liter atmosphärischer Stickstoff 1,257 g, 1 Liter Argon 1,7815 g). Zur Isolierung des Argons reichert man die Luft zunächst dadurch daran an, daß man dieselbe wiederholt in Wasser preßt. Die aus dem Wasser wieder ausgetriebene, sauerstoff- und argonreichere (2,3 Proz. Argon enthaltende) Luft wird hierauf

getrocknet, alsdann durch Leiten über rotglühendes Kupfer von Sauerstoff und schließlich durch Leiten über rotglühendes Magnesium von Stickstoff (wobei sich Magnesiumstickstoff bildet) befreit. Auf diese Weise resultiert ein farbloses Gas vom spezif. Gew. 1,3775 (Luft = 1) oder 19,8 (H = 1), welches in seinen chemischen Eigenschaften noch weit indifferenter ist als der Stickstoff. Das verflüssigte Argon siedet nach Olszewski bei — 187° C und erstarrt bei — 191° C. Das Spektrum des Argons enthält zahlreiche eigentümliche gelbe und grüne Linien. Verbindungen des Argons konnten bisher nicht erhalten werden.

Helium findet sich in sehr großer Menge in den die Sonne und andere helle Fixsterne umgebenden Gasmassen. 1 000 000 Tle. Luft enthalten 1 Tl. Helium. In geringer Menge ist es auch, neben Stickstoff, in dem Cleveït, einem Uranerze, sowie in dem Bröggerit, Eliasit, Samarskit, Monozit, Orangit, Yttrotantalit enthalten. Aus diesen Mineralien wird es durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat isoliert. Das Helium ist ein Gas vom spezif. Gew. 2,0 (H = 1), welches durch verdampfenden flüssigen Wasserstoff in eine Flüssigkeit übergeht. 100 Vol. Wasser lösen nur 0,73 Vol. Helium. Dasselbe ist chemisch ebenso indifferent wie Argon. Sein Spektrum zeigt, außer einer roten, grünblauen und violetten Linie, eine charakteristische helle gelbe Linie nahe der Natriumlinie.

Neon, zu 1 bis 2 Tln. in 100 000 Tln. Luft enthalten, ist von Ramsay aus den flüchtigsten Anteilen des verflüssigten Argons isoliert, wogegen aus den am wenigsten flüchtigen Anteilen Krypton und Xenon gewonnen wurde. 1 000 000 Tle. Luft enthalten 1 Tl. Krypton und 0,05 Tle. Xenon.

Außer flüchtigen, organischen Zersetzungsprodukten, welche bei der Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe erzeugt werden, und Stäubchen von Kochsalz, welche ihren Ursprung den großen Flächen des Meeres verdanken, enthält die Atmosphäre Staubteilchen, teils organischer, teils anorganischer Natur, von denen namentlich die organischen Stäubchen in mannigfacher Hinsicht von großer Bedeutung sind. Dieselben enthalten stets Keime niederer Organismen, welche sich mit großer Schnelligkeit entwickeln, sobald sie auf geeigneten Boden fallen und hierdurch zu Erregern von Gärungs-, Fäulnis- und anderen Zersetzungsprozessen werden. Von diesen Staubteilchen läßt sich die Luft mittels Filtration durch Baumwolle oder Asbest oder durch Glühen befreien.

Wie bereits oben erwähnt, ist die atmosphärische Luft trotz der nahezu konstanten Zusammensetzung nur als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und nicht als eine chemische Verbindung beider Gase zu betrachten. Die Gründe, welche hierfür sprechen, sind folgende:

1. In der Luft finden sich die Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs, nur durch ihr gleichzeitiges Vorhandensein etwas modifiziert, wieder, beide Gase lassen sich daher mit großer Leichtigkeit voneinander trennen (z. B. durch Einbringen von Phosphor oder von alkalischer Pyrogallussäurelösung).

2. Das Verhältnis von Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre entspricht genau keiner chemischen Verbindung. Die gefundene Zusammensetzung der Luft nähert sich in gewichtlicher und auch in räumlicher Beziehung zwar der Formel N^4O, sie zeigt jedoch Abweichungen, welche über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausliegen. Die Formel N^4O verlangt 4 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff oder 77,77 Gew.-Tle. Stickstoff und 22,23 Gew.-Tle. Sauerstoff, während die zahlreichen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen im Mittel 79 Vol. Stickstoff auf

21 Vol. Sauerstoff oder 76,8 Gew.-Tle. Stickstoff auf 23,2 Gew.-Tle. Sauerstoff ergaben.

3. Läßt man Luft durch eine dünne Kautschukplatte in einen luftleeren Raum eintreten, so diffundiert bei weitem mehr Sauerstoff als Stickstoff, so daß das Mengenverhältnis beider Gase ein wesentlich anderes wird, als es zuvor war.

4. Schüttelt man die Luft mit Wasser oder läßt man sie längere Zeit damit in Berührung, so löst letzteres eine gewisse Menge davon auf. Die darin gelöste Luft hat jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als die der Atmosphäre, indem in 100 Vol. derselben 65,1 Vol. Stickstoff und 34,9 Vol. Sauerstoff vorhanden sind. Diese Erscheinung findet nur in dem Umstande eine Erklärung, daß das Wasser den darin löslicheren Bestandteil, den Sauerstoff, aus jenem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in reichlicherer Menge aufnimmt als den Stickstoff.

5. Die durch starken Druck und starke Temperaturerniedrigung verflüssigte Luft scheidet sich unter geeigneten Bedingungen in zwei Schichten von verschiedenem Aussehen und von verschiedener Zusammensetzung, die durch einen deutlich sichtbaren Meniscus voneinander getrennt sind. Bei der Verdunstung der verflüssigten Luft entwickelt sich zunächst reiner Stickstoff, welcher niedriger siedet als der Sauerstoff, so daß zuletzt reiner Sauerstoff zurückbleibt. Infolgedessen geht die Farbe der Flüssigkeit aus Blaßblau in Tiefblau über. Diese Eigenschaft der verflüssigten Luft dient zur Gewinnung von reinem verflüssigten und gasförmigen Sauerstoff (Linde, Claudes).

6. Das spezifische Gewicht, welches nur einem Gemisch von N und O entspricht.

Physikalische Eigenschaften. Die Atmosphäre ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, bei sehr niedriger Temperatur (— 144,5° C) und sehr hohem Drucke (31,5 Atmosphären) kondensierbares Gasgemenge, welches nur in sehr dicken Schichten blau gefärbt erscheint. Die verflüssigte Luft siedet bei — 191,2° C[1]). Bei der Verdunstung im Vakuum erstarrt die verflüssigte Luft zu einer durchsichtigen, eisartigen Masse.

Wird trockene atmosphärische Luft durch Druck stark verdichtet, so

[1]) Von R. Pictet werden Temperaturen bis zu — 200° C durch mehrere aufeinander folgende Cyclen von Verflüssigungs- und Vergasungsvorgängen im Vakuum erzielt. Durch Verdunstung und erneute Kondensation eines durch Druck verflüssigten Gemisches von Schwefligsäureanhydrid und Kohlensäureanhydrid (durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kohle gewonnen), sogenannter Pictetflüssigkeit, im Vakuum wird zunächt eine Temperaturerniedrigung auf — 80° C herbeigeführt. Mit Hilfe dieser Temperatur und eines Druckes von 12 Atmosphären wird alsdann Stickoxydul in einem Zylinder mit doppelter Hülle verflüssigt und schließlich durch Verdunstung im Vakuum und erneute Verflüssigung der durch eine Pumpe abgesogenen Dämpfe zum Erstarren gebracht. Hierbei sinkt die Temperatur auf — 130° C, so daß man in dem Zylinder der inneren zweiten Hülle, welche jetzt von erstarrtem Stickoxydul umgeben ist, andere Stoffe auf — 130° C abkühlen kann. Zur Erzielung einer noch niedrigeren Temperatur wird trockene Luft durch einen Druck von 200 Atmosphären in einem Rohre komprimiert, welches ganz von festem Stickoxydul von — 130° C umgeben ist. Wird die hierdurch verflüssigte Luft durch Aufhebung des Druckes zum Teil wieder vergast, so tritt hierdurch eine Temperaturerniedrigung auf — 200 C ein. Noch niedrigere Temperaturen würden sich nur durch freiwillige Verdunstung von verflüssigtem Wasserstoff erreichen lassen.

Verflüssigte Luft läßt sich nach Linde in beliebiger Menge und zu billigem Preise auch unter geeigneter Anwendung des Prinzips der Windhausenschen Kaltluftmaschine gewinnen.

tritt hierbei bedeutende Erwärmung ein; wird die verdichtete Luft jedoch alsdann durch Kühlwasser abgekühlt und hierauf durch Aufhebung des Druckes wieder ausgedehnt, so sinkt die Temperatur weit unter 0°. Auf diesem Vorgange basiert die Windhausensche Kaltluftmaschine, welche zu direkter Luftkühlung geschlossener Räume (Schlachthäusern, Fleischtransportschiffen usw.) Benutzung findet.

In ihren allgemeinen physikalischen Eigenschaften entspricht die Luft vollständig denen der Gase überhaupt (vgl. S. 31, 85 u. f.). Sie hat das spezif. Gew. 14,438 ($H = 1$); sie ist 773 mal leichter als flüssiges Wasser, 10513,5 mal leichter als Quecksilber. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,293 g. Die Luft übt vermöge ihrer Schwere auf die Erdoberfläche, sowie auf alle Körper, welche sich auf der Erde befinden, einen Druck aus. Derselbe wird gemessen mittels des Barometers. Mittels dieses Instrumentes hat man ermittelt, daß der jährliche mittlere Druck, welchen die Atmosphäre an der Meeresoberfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Da 1 ccm Quecksilber 13,596 g wiegt, so muß der Druck, den die atmosphärische Luft auf 1 qcm Fläche ausübt, gleich sein $76 \times 13{,}596 = 1033{,}3$ g, mithin der auf einem Quadratmeter Fläche lastende Druck 10333 kg betragen.

Je höher man sich über die Meeresoberfläche erhebt, um so mehr nimmt die Dichtigkeit der Luft und damit auch der durch dieselbe bedingte Druck ab. Es wird infolgedessen auch die Quecksilbersäule des Barometers um so mehr sinken, je höher man sich über der Meeresoberfläche befindet. Nach genauen Ermittelungen sinkt dieselbe um ungefähr 1 cm für jede 100 m, welche man emporsteigt. Nimmt aber die Dichtigkeit der Atmosphäre mit ihrer Höhe ab, so muß man naturgemäß auch eine Grenze derselben annehmen. Dieselbe liegt in einer Höhe von 10 Meilen, wo der Berechnung nach die Luft so verdünnt ist, daß man hier die Grenze der wahrnehmbaren Dichtigkeit annehmen kann. Das Gesamtgewicht der Atmosphäre ist zu 5 Trillionen Kilogramm berechnet worden.

Die Temperatur der Luft ist an der Oberfläche der Erde am höchsten; sie vermindert sich in dem Maße, wie man sich von letzterer entfernt, und zwar für die unteren Schichten für ungefähr 195 m um 1° C.

Soll das bei irgend einem Barometerstande gemessene Volum der Luft oder das eines beliebigen anderen Gases auf Normalbarometerstand von 760 mm reduziert werden, so geschieht dies unter Zugrundelegung des Mariotteschen Gesetzes, nach welchem die Volume der Gase umgekehrt proportional sind dem Drucke, welcher auf ihnen lastet.

Da jedoch bei allen Angaben über Gewicht und Volum der Gase das letztere konventionell nicht allein auf Normalbarometerstand von 760 mm reduziert wird, sondern auch auf Normaltemperatur von 0°, so ist auch dem Einfluß Rechnung zu tragen, welchen die Temperatur auf die Gasvolume ausübt. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten, welcher, wie S. 85 erörtert ist, für alle Gase pro 1° C $^1/_{273}$ oder 0,003665 im Mittel beträgt, und nach dem Gay-Lussacschen Gesetze, wonach das Volum der Gase direkt proportional der Temperatur ist (vgl. S. 85).

Analyse der Luft. Um den Gehalt an Feuchtigkeit in der Atmosphäre zu bestimmen, bedient man sich entweder der sogenannten Feuchtigkeitsmesser, Hygrometer, von denen das Daniellsche und Augustsche (worüber in Lehrbüchern der Physik nachzuschlagen ist) die bekanntesten sind, oder man bestimmt den Wasserdampf der Luft gewichtsanalytisch gleichzeitig mit dem Gehalte an Kohlensäureanhydrid. Zu diesem Behufe saugt man ein größeres, dem Volum nach genau bekanntes Quantum Luft —

50 bis 100 Liter — vermittelst des Aspirators (*V*) durch ein System U-förmiger Röhren, von denen *A*, *B*, *E* und *F* mit Bimssteinstücken, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind, oder mit entwässertem Chlorcalcium, *C* und *D* aber mit Bimssteinstücken, die mit starker Kalilauge imprägniert sind, gefüllt werden (Fig. 100). Die beiden Röhren *A* und *B* werden zusammen gewogen, ebenso *C*, *D* und *E*. Das Rohr *F* dient nur, um den aus dem Aspirator diffundierenden Wasserdampf abzuhalten.

Füllt man das seinem Inhalte nach genau bekannte Gefäß *V* mit Wasser und läßt dasselbe durch Öffnen des Hahnes *r* langsam ausfließen, so wird ein dem ausfließenden Wasser gleiches Volum Luft durch die gewogenen Röhren gesogen. Die Gewichtszunahme von *A* und *B* entspricht dann nach Beendigung des Versuches der Menge des Wassers, welche in dem durchgesogenen Luftvolum enthalten war, die Gewichtszunahme von *C*, *D* und *E* dem Gehalte an Kohlensäureanhydrid. Das durch die Apparate hindurch-

Fig. 100.



gesogene Luftvolum ist alsdann noch auf Normaltemperatur: 0°, und auf Normalbarometerstand: 760 mm, zu reduzieren (vgl. unten).

Der Kohlensäuregehalt der Luft kann auch leicht auf maßanalytischem Wege ermittelt werden, indem man, nach Pettenkofer, eine größere, dem Volum nach bekannte Menge Luft durch ein abgemessenes Quantum Barytwasser von bekanntem Gehalt hindurchleitet, das unverändert gebliebene Baryumhydroxyd, nachdem das gebildete Baryumcarbonat sich abgesetzt hat, mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ermittelt, und dann aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids berechnet.

Behufs Ausführung der Bestimmung bringt man in ein etwa 1 m langes, horizontal aufgestelltes Rohr (Fig. 101) 100 ccm titrierten Barytwassers und saugt durch dasselbe mittels eines, seinem Inhalte nach genau bekannten, an der zweiten Waschflasche angebrachten Aspirators einen langsamen Luftstrom (50 bis 60 Liter) hindurch. Als Aspirator kann ein mit Wasser gefüllter Gasometer, dessen Inhalt man langsam ausfließen läßt, Verwendung finden. Die beiden Waschflaschen enthalten ebenfalls Barytwasser, um zu kontrollieren, ob alle Kohlensäure in dem Horizontalrohr absorbiert

ist. Nach beendetem Hindurchleiten gießt man das Barytwasser, unter möglichstem Abschluß der Luft, in einen hohen, gut verschließbaren Zylinder, läßt das gebildete Baryumcarbonat absetzen, hebt vorsichtig mit der Pipette 50 ccm des vollkommen geklärten Barytwassers ab und titriert es nach dem Hinzufügen von etwas Phenolphtaleïnlösung in einer Kochflasche schnell mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurück. Zweckmäßiger ist es noch, diese 50 ccm Barytwasser in ein gemessenes, sich im Überschuß befindendes Quantum $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure einfließen zu lassen, dann die nicht gesättigte Salzsäure durch Rücktitration mit titriertem Barytwasser zu ermitteln und hierdurch indirekt die Menge der Salzsäure zu bestimmen, welche zur Sättigung jener 50 ccm Barytwasser noch erforderlich war. Aus der Menge $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, welche jetzt weniger gebraucht wird, als bei der Titration des ursprünglichen Barytwassers, läßt sich leicht das vorhanden gewesene Kohlensäureanhydrid selbst berechnen.

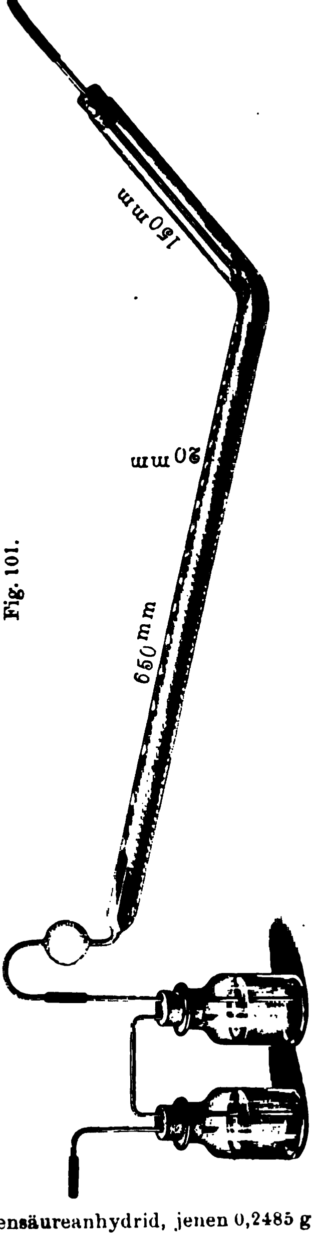


Fig. 101.

Angenommen, 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entsprächen 7 ccm Barytwasser. Angewendet seien 100 ccm Barytwasser, hindurchgeleitet 50 Liter Luft; zur Rücktitration, nach dem Absetzen, 50 ccm Barytwasser genommen und zur Neutralisation hiervon 42,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure verbraucht.

Wäre durch das Barytwasser keine Luft geleitet worden, so hätten jene 50 ccm

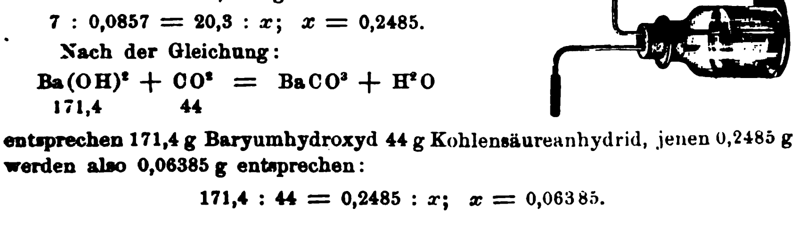
$$\frac{50 \times 10}{7} \text{ ccm} = 71{,}4 \text{ ccm } ^1/_{10}\text{-Normal-Salzsäure}$$

zur Neutralisation gebraucht, es sind aber nur 42,4 ccm dazu nötig gewesen, mithin muß eine: $71{,}4 - 42{,}4 = 29$ ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entsprechende Menge von Barytwasser durch Kohlensäureanhydrid in ausgeschiedenes Baryumcarbonat verwandelt sein, nämlich 20,3 ccm:

$$10 : 7 = 29 : x; \quad x = 20{,}3.$$

7 ccm Barytwasser enthalten aber (siehe S. 167) 0,0857 g $Ba(OH)^2$, jene 20,3 ccm werden also enthalten 0,2485 g:

$$7 : 0{,}0857 = 20{,}3 : x; \quad x = 0{,}2485.$$



Nach der Gleichung:

$$\underset{171{,}4}{Ba(OH)^2} + \underset{44}{CO^2} = BaCO^3 + H^2O$$

entsprechen 171,4 g Baryumhydroxyd 44 g Kohlensäureanhydrid, jenen 0,2485 g werden also 0,06385 g entsprechen:

$$171{,}4 : 44 = 0{,}2485 : x; \quad x = 0{,}06385.$$

50 Liter Luft enthalten somit $2 \times 0{,}06385 = 0{,}1277$ g Kohlensäureanhydrid, da nur die Hälfte der ursprünglich angewendeten 100 ccm Barytwasser zur Titration gebracht war.

Das Volum von 50 Liter Luft ist schließlich noch auf Normalbarometerstand und Normaltemperatur nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V(B - t)}{760\,(1 + 0{,}003\,665 \times T)},$$

worin

V das gemessene Volum,

V_1 das bei Normalbarometerstand und 0° gesuchte Volum,

t die Tension des Wasserdampfes bei der obwaltenden Temperatur (s. S. 143 und 158),

T die Temperatur, B den Barometerstand und 0,003665 den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (s. 85)

bezeichnet, zu reduzieren.

Angenommen, es seien die 50 Liter Luft bei 750 mm B. und bei 15° gemessen, so ergäbe sich das Volum bei 0° und 760 mm B.:

$$\frac{50\,000\,(750 - 12{,}7)}{760\,(1 + 0{,}003\,665 \times 15)} = \frac{36\,865\,000}{801{,}78} = 45\,978{,}9 \text{ ccm}.$$

45 978,9 ccm Luft bei 0° und 760 mm B. enthalten somit 0,1277 g Kohlensäureanhydrid.

Um nun die gefundene Gewichtsmenge an Kohlensäureanhydrid dem Volum nach auszudrücken, ist zu berücksichtigen, daß 1000 ccm Kohlensäureanhydrid bei 0° und 760 mm B. 1,9712 g wiegen:

$$1{,}9712 : 1000 = 0{,}1277 : x; \quad x = 64{,}8 \text{ ccm}.$$

45 978,9 ccm Luft enthalten somit bei 0° und 760 mm B. 64,8 ccm Kohlensäureanhydrid, oder 10 000 ccm Luft enthalten 14,09 ccm.

Das im vorstehenden beschriebene Verfahren der maßanalytischen Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure, welches stets geraume Zeit in Anspruch nimmt, kann häufig auch in folgender Weise abgekürzt werden: Man fülle eine fünf bis zehn Liter fassende, dem Inhalte nach genau bekannte, enghalsige, trockene Flasche derartig mit der zu untersuchenden Luft, daß man letztere mittels eines reinen Blasebalges, welcher durch ein gläsernes Ansatzrohr bis auf den Boden der Flasche reicht, einige Minuten lang in dieselbe einbläst. Hierauf lasse man 50 ccm titrierten Barytwassers (s. oben) aus einem Maßkolben (50 ccm fassend) in die mit Luft gefüllte Flasche einfließen, verschließe dann letztere gut mit einem Stopfen und schwenke dieselbe dann wiederholt derartig um, daß sich das Barytwasser auf der Wand der Flasche verbreitet. Nach etwa einer halben Stunde gieße man das Barytwasser in den Maßkolben zurück, lasse das gebildete Baryumcarbonat nach dem Verschließen absetzen, hebe hierauf mittels einer Pipette 25 ccm des vollkommen geklärten Barytwassers ab und bestimme dessen Gehalt von neuem durch Titration mittels $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure. Aus der Menge der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, welche jetzt weniger gebraucht wird als bei der Titration des ursprünglichen Barytwassers, läßt sich dann leicht nach vorstehenden Angaben die Menge Kohlensäureanhydrid ermitteln, welche in dem angewendeten Luftvolum enthalten war.

Um das Volumverhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft zu ermitteln, bedient man sich des in Fig. 102 abgebildeten, genau kalibrierten Hofmannschen Eudiometers, in welches man eine gewisse, dem Volum nach genau gemessene Menge Luft bringt. Hierzu

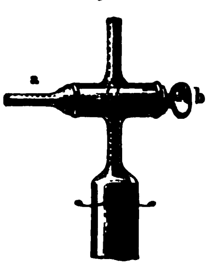
fügt man etwas mehr als die Hälfte davon an Wasserstoffgas, liest wieder das Volum genau ab und läßt dann den elektrischen Funken durchschlagen. Da sich hierbei der Sauerstoff mit seinem doppelten Volum Wasserstoff zu Wasser verbindet, so muß der dritte Teil der beobachteten Volumverminderung dem Volum des Sauerstoffs entsprechen. Zu diesem Behufe wird der

Fig. 102.





Fig. 103.



Apparat zunächst mit luftfreiem Quecksilber vollkommen gefüllt, sodann der unten befindliche Abflußhahn geöffnet und mittels des ausfließenden Quecksilbers durch den ebenfalls geöffneten oberen Hahn ein gewisses, von Feuchtigkeit und Kohlensäureanhydrid zuvor befreites Volum Luft eingesogen.

Sobald 15 bis 20 ccm Luft eingetreten sind, schließt man sowohl den Abflußhahn, als auch den oberen, mit einer seitlichen Bohrung versehenen Hahn (Fig. 103). Durch die Spitze *a* läßt man alsdann getrocknetes Wasserstoffgas eintreten und selbiges einige Zeit durch die seitliche Öffnung des Hahnes nach oben wieder austreten, um alle in dem verbindenden Kautschukschlauche und in dem Hahn selbst befindliche Luft auszutreiben. Ist dies geschehen, so läßt man durch halbe Drehung des Hahnes das Gas in das Eudiometer eintreten (etwas mehr als die Hälfte des Luftvolums), und zwar unter gleichzeitigem Ablassen von Quecksilber aus dem unteren Hahn, schließt hierauf beide Hähne und bringt durch Ablassen oder Zugießen von Quecksilber das Niveau in beiden Schenkeln auf gleiche Höhe. Ehe man die Verpuffung vornimmt, ist der auf dem Gasgemisch lastende Druck zu vermindern, um den dabei verursachten Stoß möglichst abzuschwächen. Zu diesem Behufe verschließt man den offenen Schenkel des Eudiometers luftdicht mit einem Stopfen und vermindert den Druck durch Ablassen von Quecksilber. Nach vollzogener Verpuffung durch den elektrischen Funken, welchen man durch die unterhalb des oberen Hahnes eingeschmolzenen Platindrähte schlagen läßt, und vollständiger Abkühlung wird der Stopfen vorsichtig entfernt und durch Eingießen von Quecksilber in den offenen Schenkel das Niveau auf beiden Seiten genau in gleiche Höhe gebracht. Aus der Volumverminderung ist dann leicht die Menge des Sauerstoffs zu berechnen.

Angenommen, man habe zu 20 ccm Luft 15 ccm Wasserstoff hinzutreten lassen, nach dem Verpuffen seien 22,7 ccm geblieben, so sind also 35 — 22,7 = 12,3 ccm des ursprünglichen Volums in Wasser verwandelt worden. Da

aber das Wasser durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff entsteht, so waren in jenen verschwundenen 12,3 ccm des Gasgemisches 8,2 ccm Wasserstoff und 4,1 ccm Sauerstoff. Es müssen also in jenen 20 ccm Luft 4,1 ccm Sauerstoff und 20 — 4,1 = 15,9 ccm Stickstoff enthalten gewesen sein.

Bei genauen Bestimmungen sind die abgelesenen Volume auf 0° und 760 mm Druck zu reduzieren und ist auch die Tension des gebildeten Wasserdampfes zu berücksichtigen (S. 158).

Auch durch Einbringen von alkalischer Pyrogallussäurelösung in ein über Quecksilber abgesperrtes, gemessenes Volum Luft läßt sich der Sauerstoff leicht aus letzterer entfernen, und auf diese Weise das Volum des zurückbleibenden Stickstoffs nach Reduktion desselben, ebenso wie des ursprünglichen Luftvolums auf Normaldruck und Normaltemperatur und nach Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes ermitteln.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf verschiedenen Verhältnissen:

N^2O: Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd,
NO: Stickoxyd oder Stickstoffoxyd,
N^2O^3: Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd,
NO^2 u. N^2O^4: Stickstoffdioxyd oder Stickstofftetroxyd,
N^2O^5: Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd.

Von diesen Oxyden leiten sich drei Säuren ab:

$H^2N^2O^2$: Untersalpetrige Säure,
HNO^2: Salpetrige Säure,
HNO^3: Salpetersäure.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche endothermisch sind, lassen sich bei der geringen Affinität desselben nur schwierig direkt darstellen. Kleine Mengen von Stickstoffdioxyd entstehen bei dem Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein trockenes Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff, kleine Mengen von Salpetersäure, wenn dieses Gasgemisch feucht ist. Auch Platin vermag Stickstoff und Sauerstoff in geringer Menge zu verbinden (Platinmohr bei 150°, Platinschwamm bei 250°, Platinblech bei 280° C). In größerer Menge lassen sich diese Verbindungen meist nur auf indirektem Wege, besonders aus der Salpetersäure darstellen, welche daher als das Ausgangsmaterial für alle Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs dient.

Salpetersäure, HNO^3.

Molekulargewicht: 63 *(62,57 $H = 1$; 63,05 $O = 16$).*

(In 100 Tln., H: 1,60, N: 22,27, O: 76,13 oder N^2O^5: 85,71, H^2O: 14,29.)

Geschichtliches. Die Salpetersäure wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber durch Destillation von Salpeter mit Alaun oder mit Kupfervitriol bereitet, eine Darstellungsmethode, welche bis in das 17. Jahrhundert, wo Glauber die Bereitung derselben aus Salpeter und Schwefelsäure gelehrt

n soll, Anwendung fand. Ihre Zusammensetzung und Konstitution ist durch die Untersuchungen von Lavoisier: 1776, und Cavendish: , aufgeklärt worden.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Salpetersäure er Natur nicht, dagegen kommt sie sehr verbreitet vor in Verbing mit Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium und Magnesium.

Bildung. Wie bereits erwähnt, entsteht Salpetersäure, wenn elektrische Funken durch ein feuchtes Gemisch aus Stickstoff und erstoff schlagen läßt. Die Ausbeute wird erhöht durch die Anwesen- einer starken Base, z. B. des Kalihydrats, welche die gebildete petersäure zu einem salpetersauren Salze bindet[1]). Ein ähnlicher zeß vollzieht sich in der Luft durch die elektrischen Entladungen. ch bei der Verpuffung von Knallgas in der Luft, sowie beim Vernnen von Wasserstoff in Sauerstoff, unter Zuleitung von Luft, enthen kleine Mengen von Salpetersäure. Ja sogar bei jeder Vernnung, bei jeder Oxydation, welche sich in der Atmosphäre vollzieht, d Ammoniumnitrit in Spuren gebildet, welches dann unter der wirkung von Ozon allmählich in Ammoniumnitrat übergeführt wird. pinen und andere Leguminosen vermögen, wenn der Boden gewisse altpilze enthält, ebenfalls Stickstoff und Sauerstoff, unter Bildung von moniumnitrit und Ammoniumnitrat, zu verbinden. Noch leichter der freie Stickstoff wird der Stickstoff des Ammoniaks in salpetrige ure und Salpetersäure übergeführt, und zwar durch den Einfluß ktrischer Entladungen, durch die Einwirkung ozonisierten Sauerstoffs, wie durch Oxydation bei Gegenwart basischer Verbindungen, unter twirkung von Mikroorganismen. Auf letzterem Prozesse beruht die dung salpetersaurer Salze durch Fäulnis stickstoffhaltiger, organiier Stoffe bei Gegenwart von starken Basen; das hierbei zunächst bildete Ammoniak wird unter diesen Bedingungen zu Salpetersäure rdiert, welche von den vorhandenen Basen zu salpetersaurem Salz unden wird (s. Salpeterplantagen).

Darstellung. Die reine Salpetersäure: HNO^3, oder das sogenannte petersäurehydrat wird erhalten durch Destillation von 12 Tln. vollidig getrockneten, reinen Kaliumnitrats mit 13 Tln. konzentriertester ier Schwefelsäure in dem durch Fig. 104 (a. f. S.) veranschaulichten Apparate:

$$KNO^3 + H^2SO^4 = KHSO^4 + HNO^3$$

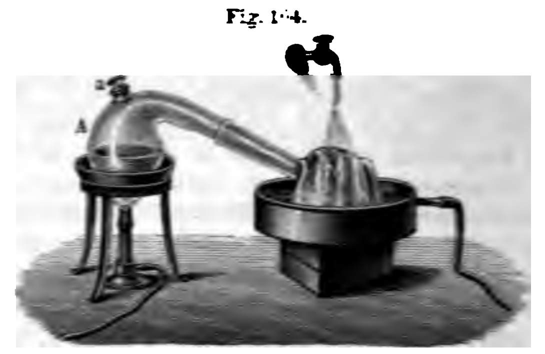
Kaliumnitrat, Schwefelsäure, Saur. Kaliumsulfat, Salpetersäure.

Die auf diese Weise erhaltene Salpetersäure enthält noch Stickstoffxyd, welches durch weitere Zersetzung der Salpetersäure (s. unten) entsteht, ie kleine Mengen von Wasser (5 bis 6 Proz.). Will man die Säure davon reien, so destilliert man dieselbe nochmals im luftverdünnten Raume oder möglichst niedriger Temperatur, nachdem man sie zuvor mit einem chen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt hat, und leitet schließ- durch das auf 30 bis 40° erwärmte Destillat einen trockenen Luftstrom

[1]) Auf diesem Vorgang basiert die Überführung des atmosphärischen Stickstoffs Nitrat, welche in Notodden (Norwegen) nach Birkeland und Eyde durch mäßig h gespannte Wechselströme in einem magnetischen Felde technisch bewirkt wird.

bis zur vollständigen Entfärbung. Die konzentrierteste, auf diese Weise erhältliche Salpetersäure enthält 99,4 bis 99,8 Proz. HNO^3. Da die Beimengung kleiner Quantitäten von Wasser und von Stickstoffdioxyd die praktische Verwendung der nach obigen Angaben erhaltenen, sehr konzentrierten Salpetersäure kaum beeinträchtigt, so pflegt man dieselbe in dieser Gestalt direkt zu verwenden und nur für rein wissenschaftliche Zwecke noch obige Reinigungs- und Konzentrationsmethode zur Anwendung zu bringen. Sollte die erhaltene Salpetersäure kleine Mengen von Chlor und Schwefelsäure enthalten, so ist

Fig. 184.



dieselbe einer nochmaligen Rektifikation zu unterwerfen, bei der die ersten Anteile des Destillates und der Destillationsrückstand zu verwerfen sind.

Eigenschaften. Die reine, nach obigen Angaben dargestellte, nahezu wasserfreie Salpetersäure, das sogenannte **Salpetersäurehydrat**, ist eine farblose, an der Luft rauchende, stark ätzende, begierig Wasser anziehende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,53 bei 15°. Sie siedet bei 86°, wird bei — 45 bis 50° fest, um bei — 41,3° wieder zu schmelzen [1]). Bei der Destillation, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte, erleidet die Salpetersäure eine teilweise Zersetzung:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO^3} = H^2O + O + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2NO^2};$$

infolgedessen nimmt sie eine mehr oder minder gelbrote Farbe an. Diese leichte Zersetzbarkeit der Salpetersaure in Sauerstoff und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs macht dieselbe zu einem der kräftigsten Oxydationsmittel. Bringt man daher leicht oxydierbare Stoffe mit Salpetersäure zusammen, so tritt häufig schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, eine energische Einwirkung ein, indem sie einen Teil ihres Sauerstoffs abgibt und infolgedessen in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs zerfällt, welche sich meist durch Entwickelung rotbrauner Dämpfe bemerkbar machen. Die Menge des hierbei abgegebenen Sauerstoffs ist abhängig von der Natur des zu oxydierenden Stoffes, der

---

[1]) Nach F. W. Küster ist reine Salpetersäure: HNO^3, nur unterhalb — 41° beständig. Beim Schmelzen gehen die Kristalle in eine gelbliche Flüssigkeit, eine Lösung von wenig N^2O^5 und Wasser in Salpetersäure, über. Letztere Lösung verliert an trockener Luft unter Entfärbung N^2O^5, bis eine Säure von 98,67 Proz. HNO^3 gebildet ist, welche alsdann unzersetzt destilliert.

Konzentration der Säure und der Temperatur, so daß, je nach den obwaltenden Bedingungen, NO^2, N^2O^3, NO, N^2O, ja sogar Stickstoff, Ammoniak und Hydroxylamin gebildet werden. Wasserstoff wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle nicht entwickelt. Von den Metallen werden nur Gold, Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium nicht angegriffen, die übrigen Metalle lösen sich entweder als salpetersaure Salze, oder werden in unlösliche Oxyde verwandelt (Zinn, Antimon). Wegen dieser Eigenschaft, gewisse Metalle zu lösen, andere dagegen nicht, bezeichnet man die Salpetersäure auch als Scheidewasser — Scheidung von Gold und Silber —. Auch die Metalloide, sowie auch die organischen Verbindungen werden von der Salpetersäure angegriffen und je nach der Natur derselben, der Konzentration der Säure, der dabei obwaltenden Temperatur und der Dauer der Einwirkung mehr oder minder tiefgreifend verändert. So werden gewisse organische Farbstoffe (z. B. Indigo) durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure zerstört und infolgedessen entfärbt; andere Verbindungen, namentlich die Benzolderivate und die Eiweißstoffe, zu denen auch die menschliche und tierische Haut zählt, durch Bildung von Xanthoproteïnsäure intensiv gelb gefärbt. Wieder andere werden in der Weise verändert, daß ein Teil ihres Wasserstoffs als Wasser austritt, an Stelle desselben der Rest der Salpetersäure: NO^2, die sogenannte Nitrogruppe, eintritt und auf diese Weise Verbindungen entstehen, welche zum Teil in hohem Maße explosiv sind. Je nach der Bindungsweise des Stickstoffs werden dieselben als Salpetersäureäther bezüglich als Nitroverbindungen bezeichnet (Nitroglycerin, Schießbaumwolle, Nitrobenzol usw.), z. B.:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C^6H^{10}O^5} + 3\,HNO^3 = 3\,H^2O + \underset{\text{Trinitrocellulose.}}{C^6H^7(NO^2)^3O^5}$$

Die wasserfreie Salpetersäure zieht, wie bereits erwähnt, mit Begierde Wasser aus der Atmosphäre an; sie mischt sich mit demselben in allen Verhältnissen zu Flüssigkeiten, welche man als verdünnte Salpetersäure bezeichnet und welche die Eigenschaften der konzentrierten in entsprechend schwächerem Maße besitzen (s. unten). Bei der Mischung der konzentrierten Säure mit Wasser macht sich Entwickelung von Wärme und Kontraktion des Volums bemerkbar, namentlich wenn 1 Mol. der Säure mit 3 Mol. Wasser zusammenkommt. Unterwirft man eine verdünnte Salpetersäure der Destillation, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen wie bei der Destillation der Halogenwasserstoffsäuren. Wird die mit wenig Wasser gemischte Säure destilliert, so geht zunächst stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück; unterwirft man dagegen eine mit viel Wasser verdünnte Säure der Destillation, so geht anfänglich fast reines Wasser über und eine stärkere Säure bleibt zurück. In beiden Fällen resultiert schließlich eine bei 122° siedende, 68 Proz. HNO^3 enthaltende Säure vom spezif. Gew. 1,414 bei 15°. Die bei 122° überdestillierende wasserhaltige Salpetersäure ist keine einheitliche Verbindung; trotz ihres konstanten Siede-

punktes ist sie nur ein Gemisch der beiden Hydrate $HNO^3 + H^2O$ oder $NO(OH)^3$: Nitrosyltrihydrat, und $HNO^3 + 2H^2O$ oder $N(OH)^5$: Orthosalpetersäure oder Stickstoffpentahydrat[1]. Erniedrigt man den Druck, so geht eine wasserreichere Säure über, wogegen umgekehrt bei Vermehrung des Luftdrucks eine stärkere Säure überdestilliert.

Die Salpetersäure ist eine starke, in die farblosen Ionen $H^{\cdot}$ und $NO^{3'}$ zerfallende, einbasische Säure, deren Salze als Nitrate bezeichnet werden. Dieselben entstehen durch Auflösen der Metalle, deren Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in Salpetersäure. In Wasser sind die Nitrate, mit Ausnahme einiger basischer Salze, leicht löslich, einige sind sogar zerfließlich.

Durch Glühen werden die Nitrate ausnahmslos zersetzt, und zwar werden die der Alkalimetalle zunächst in Sauerstoff und Nitrit:

KNO^3	=	O	+	KNO^2
Kaliumnitrat		Sauerstoff		Kaliumnitrit,

die der alkalischen Erdmetalle und der Metalle in Oxyde, unter Entwickelung braunroter Dämpfe, zerlegt:

$Ba(NO^3)^2$	=	BaO	+	$2NO^2$	+	O
Baryumnitrat		Baryumoxyd		Stickstoffdioxyd		Sauerstoff.

Bei höherer Temperatur wirken die Nitrate daher ebenfalls als Oxydationsmittel, z. B. verpuffen Kohle, viele organische Verbindungen, Schwefel, manche Metalle usw. heftig, wenn sie mit Nitraten erhitzt werden.

Erkennung. Die Erkennung der freien, nicht zu verdünnten Salpetersäure läßt sich durch Erwärmen mit etwas Kupfer bewirken; letzteres löst sich darin mit blauer Farbe, unter Entwickelung braunroter Dämpfe auf, die besonders bemerkbar sind, wenn man von oben in das Reagenzglas gegen einen weißen Hintergrund sieht. Nitrate, mit schwefelsaurem Kupfer trocken gemischt, und das Gemisch im Reagenzglase erhitzt, oder die konzentrierte Lösung eines Nitrats mit Schwefelsäure und Kupfer erwärmt, zeigen dieselbe Erscheinung. Die Gegenwart von freier Salpetersäure läßt sich auch durch Verdunsten der hierauf zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Faden Seide oder Wolle dartun; letztere färben sich bei genügender Konzentration infolge der Bildung von Xanthoproteïnsäure gelb, namentlich nach darauf folgender Befeuchtung mit Ammoniak. Baumwolle erleidet unter diesen Bedingungen keine Färbung. Wird ferner eine, freie Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Zucker in einer Retorte der Destillation unterworfen, so treten rotbraune Dämpfe auf, wenn die Destillation bis nahe zur Trockne fortgesetzt wird.

Um ferner Salpetersäure oder ein Nitrat nachzuweisen, versetzt man die zu prüfende Lösung zunächst mit einem gleichen Volum

---

[1]) Nach H. Erdmann bildet das Nitrosyltrihydrat rhombische, bei — 34° schmelzende Kristalle, die Orthosalpetersäure lange, bei — 35° schmelzende Nadeln.

konzentrierter Schwefelsäure, und überschichtet hierauf die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung, welche man zu diesem Zweck an der Wand des Reagenzglases derartig herabfließen läßt, daß zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit an der Berührungsfläche der beiden Schichten eine braune Zone, veranlaßt durch eine Verbindung von Ferrosulfat mit Stickoxyd: NO, welches durch teilweise Oxydation des Eisenoxydulsalzes zu Eisenoxydsalz gebildet wird:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO^4} + \underset{\text{Salpeters.}}{2\,HNO^3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H^2O}$$

Weitere, äußerst empfindliche Reaktionen auf Salpetersäure und salpetersaure Salze sind folgende: Die salpetersaure oder nitrathaltige Lösung mit etwas reiner Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung (s. S. 155) versetzt und auf 90 bis 100° erhitzt, bewirkt ein Verschwinden der Blaufärbung.

Mischt man in einem Reagenzglase oder in einem Porzellanschälchen die zu prüfende Lösung mit einem gleichen Volum Brucinlösung (1 g Brucin, 5 g verdünnter Schwefelsäure, 100 g Wasser) und schichtet dann, wie oben beschrieben, die Flüssigkeit mit annähernd dem gleichen Volum chemisch reiner Schwefelsäure, so macht sich an der Berührungsfläche, namentlich beim leichten Bewegen der Flüssigkeiten, eine schön rote, jedoch bald verschwindende Zone bemerkbar. Chlorsäure ruft eine ähnliche Färbung hervor.

Eine verdünnte Anilinlösung (20 Tropfen Anilin, 10,0 verdünnter Schwefelsäure und 90,0 Wasser) bewirkt, in gleicher Weise angewendet, eine rosenrot bis braunrot gefärbte Zone. Ähnlich verhält sich Natriumsalicylat (s. S. 159).

Ebenso ruft eine Lösung von Diphenylamin (1 g Diphenylamin durch gelindes Erwärmen in wenig Wasser und konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zu 100 g verdünnt) bei analoger Verwendung eine sehr haltbare, blaue Zone hervor, welche nach einiger Zeit noch an Intensität zunimmt: empfindlichste Salpetersäurereaktion —. Bei dieser Reaktion ist jedoch zu beachten, daß unterchlorige Säure, Chlor-, Brom-, Jod-, Chrom-, Übermangan-, Molybdän- und Vanadinsäure, sowie auch Eisenoxydsalze und Wasserstoffsuperoxyd unter den gleichen Bedingungen eine Blaufärbung des Diphenylamins hervorrufen.

Erwärmt man eine Flüssigkeit, welche Spuren von Salpetersäure oder Nitraten enthält, mit etwas reinem, geraspeltem Zink, so wird eine Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure bewirkt, welche nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters leicht erkannt werden kann.

Alle in vorstehendem angeführten Reaktionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure dienen, werden auch von der salpetrigen Säure hervorgerufen, so daß man sich stets zuvor von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen hat (s. dort).

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen. Es mögen hier nur zwei Methoden näher erläutert werden.

1. Bestimmung durch Überführung der Salpetersäure in Ammoniak. Diese Methode basiert auf der Fähigkeit des naszierenden Wasserstoffs, Salpetersäure in alkalischer oder saurer Lösung zunächst zu Stickstoff zu reduzieren und diesen dann im Entstehungsmoment in Ammoniak zu verwandeln.

Schneller als in alkalischer Lösung läßt sich die Salpetersäure in Ammoniak in saurer Lösung überführen, wenn man nach K. Ulsch in folgender Weise operiert. In einen $^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben bringt man 25 ccm der wässerigen Nitratlösung (höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen Nitrats enthaltend), hierauf 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,35 und endlich 5 g fein zerriebenen offizinellen *Ferrum hydrogenio reductum*. In den Hals des Kolbens ist ein unten zugeschmolzener oder verschlossener Trichter von etwa 50 ccm Inhalt, welcher zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt ist, einzusetzen, welcher Verluste vermeidet und zugleich als Rückflußkühler wirkt.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, jedoch nicht zu stürmische Gasentwickelung und steigert die Temperatur in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, so daß nach Verlauf von etwa vier Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwickelung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen kondensierten Wassers von dem Halse des Trichters leicht zu erkennen ist. Nachdem die Mischung $^1/_2$ Minute lang im Sieden erhalten ist, kann die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak als beendet betrachtet werden. Man verdünnt daher hierauf den Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser, übersättigt durch Zusatz von etwa 25 ccm Natronlauge von 1,25 spezif. Gew.[1]), destilliert sofort, unter Benutzung der auf S. 304 beschriebenen Apparate oder auch eines Liebigschen Kühlers, das Ammoniak ab und fängt letzteres in vorgelegter Salzsäure auf. Da das Flüssigkeitsvolum gering ist, so wird alles Ammoniak schon durch zehn Minuten langes Kochen vollständig ausgetrieben.

Die in den Kolben *b*, oder in *b* und *c*, oder bei Anwendung eines Liebigschen Kühlers in einer vorgelegten Kochflasche enthaltenen Chlorammoniumlösungen sind hierauf mit Platinchlorid im Überschuß zu versetzen und das gebildete Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid oder als Platin zu wägen (siehe S. 305). Die Berechnung der Salpetersäure aus dem ermittelten Ammoniumplatinchlorid bzw. Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(443,8)}{(NH^4)^2PtCl^6} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x,$$

oder

$$\underset{(194,8)}{Pt} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{gef. Menge Pt} : x.$$

An Stelle der in dem Kolben *b*, oder in den Kolben *b* und *c*, oder in einer Kochflasche vorgelegten verdünnten Salzsäure kann man zweckmäßiger auch auf 0,5 g salpetersauren Salzes 10 ccm Normal-Salzsäure anwenden, alsdann nach Beendigung der Operation die durch das gebildete Ammoniak

[1]) Die Natronlauge lasse man mit einer Pipette auf den Boden des Kolbens derartig fließen, daß sie die Flüssigkeit unterschichtet. Nach dem Verschließen des Apparates mische man alsdann durch vorsichtiges Umschwenken und destilliere sofort auf dem Drahtnetze oder besser im Luftbade (s. *Liqu. stibichlor.*).

nicht gesättigte Salzsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Rosolsäurelösung oder Lackmuslösung als Indikator, zurücktitrieren und aus der so ermittelten wirklich gesättigten Salzsäure direkt die Salpetersäure berechnen:

$$\underset{(73)}{2\,HCl} : \underset{(108)}{N^2O^5} = \text{die durch } NH^3 \text{ gesättigte } HCl : x.$$

1 ccm Normal-Salzsäure (= 0,0365 g HCl), welches durch das gebildete Ammoniak gesättigt ist, entspricht somit 0,054 g N^2O^5.

Angenommen, es seien 0,45 g rohes Natriumnitrat angewendet, vorgelegt seien 10 ccm Normal-Salzsäure und zur Rücktitration seien 48 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 4,8 ccm Normal-Kalilauge verbraucht, so würden 10 — 4,8 = 5,2 ccm der Normal-Salzsäure durch das gebildete Ammoniak gesättigt sein. Da 1 ccm Normal-Salzsäure 0,054 g N^2O^5 entspricht, so sind in den angewendeten 0,45 g Natriumnitrat 5,2 . 0,054 = 0,2808 g N^2O^5 oder 62,4 Proz. N^2O^5 enthalten:

$$0{,}45 : 0{,}2808 = 100 : x; \quad x = 62{,}4.$$

Zur **Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser** dampfe man 100 bis 500 ccm desselben, je nach dem größeren oder geringeren N^2O^5-Gehalt, in einem Schälchen im Wasserbade auf 10 bis 15 ccm ein, bringe diese Flüssigkeit in den Rundkolben, spüle das Schälchen mit sehr kleinen Mengen destillierten Wassers nach, so daß das Volum der Flüssigkeit etwa 25 ccm beträgt und verfahre dann, wie oben erörtert ist.

2. **Nach Pelouze und Fresenius**, beruhend auf der Umwandlung von Eisenchlorür in Eisenchlorid durch salpetersaures Salz, bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure und Rücktitration des unzersetzt gebliebenen Eisenchlorürs. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode geschieht in folgender Weise: In eine tubulierte, etwa 200 ccm fassende, mit dem Halse etwas schräg nach oben gerichtete Retorte bringt man etwa 1,5 g feinen Klavierdrahts (genau abgewogen) und 30 bis 40 ccm reiner, rauchender Salzsäure. Durch den Tubus der Retorte leitet man alsdann durch ein in den verschließenden Stopfen eingefügtes Röhrchen Kohlensäureanhydrid in die Retorte und verbindet den Hals derselben mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre, um ein Zuströmen von Luft von außen zu verhindern. Hierauf wird die Retorte gelinde bis zur Lösung des Eisendrahtes erwärmt, ohne jedoch den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Nach dem vollständigen Wiedererkalten der erhaltenen Eisenchlorürlösung in jenem Gasstrom bringt man das zu untersuchende salpetersaure Salz, dessen Gehalt an Salpetersäure nicht mehr als 0,2 g betragen darf, in einem kleinen Röhrchen durch den Tubus in den Bauch der Retorte, verschließt denselben schnell wieder, erhitzt zunächst $^1/_4$ Stunde die Mischung im Wasserbade, alsdann auf direkter Flamme bis zum Kochen der Flüssigkeit und setzt letzteres alsdann so lange fort, bis die durch das gebildete Stickoxyd anfangs dunkel gefärbte Flüssigkeit die gelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Man läßt darauf unter beständigem Durchleiten des Gasstromes erkalten, verdünnt mit vielem Wasser und bestimmt das unverändert gebliebene Eisenchlorür mit zuvor eingestellter Chamäleonlösung, wie S. 245 u. f. angegeben. Bei dem Titrieren von Eisenoxydulsalz mit Chamäleon in einer Salzsäure enthaltenden Lösung muß man vor dem Zufließenlassen der letzten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einige Minuten warten, um das durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumpermanganat frei werdende Chlor erst auf das noch vorhandene Eisenchlorür wirken zu lassen und erst dann langsam bis zur bleibenden Rotfärbung titrieren. Einfacher wird die schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das zur Titration verwendete Kaliumpermanganat

beseitigt, wenn man der mit Wasser verdünnten Eisenlösung vor der Titration 30 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5) zufügt.

Besser als mit Chamäleon geschieht die Titration mit Zinnchlorür, indem man nicht das unzersetzt gebliebene Eisenchlorür, sondern das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorürlösung (s. Bestimmung des Eisens) direkt bestimmt.

In letzterem Falle wird es sich empfehlen, an Stelle der Retorte eine Kochflasche, welche mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen ist, anzuwenden. Die eine Bohrung enthält ein rechtwinkelig gebogenes, bis zum Boden der Kochflasche reichendes Rohr, die zweite Bohrung ein ebenfalls rechtwinkeliges, unten abgeschrägtes, jedoch nur bis durch den Kork hindurchreichendes Rohr, dessen freies Ende entweder in Wasser taucht oder mit einem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohre verbunden ist. Durch die erste der beiden Röhren wird während der ganzen Operation Kohlensäureanhydrid eingeleitet. Ist nach dem Eintragen des zu bestimmenden salpetersauren Salzes und allmählichem Erhitzen zum Sieden die reine Farbe des Eisenchlorids eingetreten, so nimmt man den Kork ab, spült die Röhren mit wenig Wasser nach und bestimmt das gebildete Eisenchlorid in der kochenden Flüssigkeit direkt mit Zinnchlorür. Hierbei ist es natürlich überflüssig, den anzuwendenden Eisendraht genau zu wägen.

Der Berechnung ist die Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{6\,FeCl^2} + 2\,KNO^3 + 8\,HCl = \underset{\text{Eisenchlorid}}{3\,Fe^2Cl^6} + 2\,KCl + 4\,H^2O + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

zu Grunde zu legen, nach welcher 6 At. Eisen: Fe, 2 Mol. Salpetersäure HNO³, oder 1 Mol. Salpetersäureanhydrid: N^2O^5, entsprechen. Also

$$\underset{(335,4)}{6\,Fe} = \underset{(108).}{N^2O^5}$$

Angenommen, es sei 0,8 g nitrathaltiger Substanz auf 1,5 g metallischen Eisens angewandt und es sei durch Titration mit Chamäleon gefunden, daß 0,8 g Eisen nicht in Eisenchlorid verwandelt sind, so müssen 1,5 — 0,8 = 0,7 g Eisen durch die in 0,8 g Substanz vorhanden gewesene Salpetersäure oxydiert sein. Es ergibt sich mithin diese Menge von Salpetersäureanhydrid nach dem Ansatze:

$$335,4 : 108 = 0,7 : x; \quad x = 0,225\ N^2O^5;$$

0,8 g Substanz enthalten somit 0,225 g N^2O^5 = 28,1 Proz.

Wäre unter Zugrundelegung derselben Mengenverhältnisse das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorür bestimmt worden und dabei gefunden, daß die demselben entsprechende Eisenmenge 0,7 g betragen habe, so ist ebenfalls anzusetzen, wie oben:

$$335,4 : 108 = 0,7 : x; \quad x = 0,225\ N^2O^5.$$

Die Bestimmung der Salpetersäure im Kali- und Natronsalpeter s. dort.

Über die Salpetersäurebestimmungsmethode von Schlösing, nach welcher das durch Salzsäure und Eisenchlorür gebildete Stickoxyd durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff wieder in Salpetersäure übergeführt und letztere alsdann titriert wird, sind die ausführlichen Lehrbücher der analytischen Chemie zu befragen.

Über die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser siehe auch S. 155 u. f. Über die Bestimmung der Salpetersäure mit Hilfe des Nitrometers aus der Verminderung des aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffvolums vgl. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 30, S. 182

Anwendung. Die reine Salpetersäure, das sogenannte Salpetersäurehydrat: HNO^3, findet nur zu wissenschaftlichen Zwecken eine

Anwendung, dagegen ist die mehr oder minder konzentrierte wässerige Lösung desselben, welche im allgemeinen schlechtweg als Salpetersäure bezeichnet wird, ein im Laboratorium, sowie in Künsten und Gewerben häufig benutzter Stoff. Große Mengen von Salpetersäure werden verbraucht zur Darstellung aromatischer Nitroverbindungen, behufs Herstellung von Teerfarbstoffen, zur Gewinnung von Schießbaumwolle, Kollodiumwolle, Nitroglycerin, zur Darstellung der englischen Schwefelsäure, des Silber-, Kupfer-, Eisen-, Aluminiumnitrats usw.

Je nach der Konzentration und je nach der größeren oder geringeren Reinheit unterscheidet man im Handel rohe Salpetersäure, chemisch reine Salpetersäure und rote rauchende Salpetersäure.

I. Rohe Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum crudum.*

Die Darstellung der rohen Salpetersäure geschieht fabrikmäßig durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Natriumnitrat (Chilisalpeter). Das Verhältnis der Schwefelsäure zum Chilisalpeter ist in den verschiedenen Fabriken ein verschiedenes; auch die Konzentration der zur Zersetzung angewendeten Schwefelsäure schwankt je nach der Stärke der zu bereitenden Salpetersäure.

In den meisten Fällen wird zur Darstellung von roher Salpetersäure auf 1 Mol. Natriumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure oder mehr (in Gestalt von Kammersäure vom spezif. Gew. 1,6) angewendet, um dem entstehenden sauren Natriumsulfat eine mehr flüssige Konsistenz zu geben:

$$\underset{\substack{\text{Natriumnitrat}\\(85)}}{NaNO^3} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(98)}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{NaHSO^4} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO^3}$$

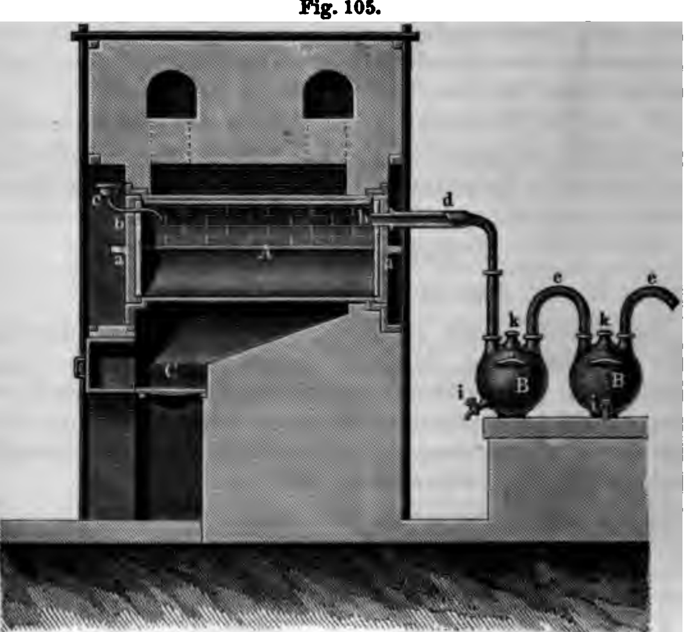
Die Operation selbst wird entweder in gußeisernen, zylindrischen, bisweilen in dem oberen Teil mit einem aus säurebeständigen Steinen gebildeten Belag (Fig. 105 a. f. S.) versehenen, oder in gußeisernen, trogähnlichen Gefäßen, welche mit einer Sandsteinplatte verschlossen sind, oder in gußeisernen Kesseln, ähnlich den Destillierblasen, vorgenommen. Das Erhitzen geschieht, bisweilen unter Evakuierung der Destillierapparate, durch direkte Feuerung. Die entweichenden Dämpfe von Salpetersäure werden meist in eine Reihe tönerner, etwas Wasser enthaltender, aus Steinzeug gefertigter zweihalsiger Ballons, welche durch Röhren miteinander verbunden sind (Bonbonnes, *B*, *B* in Fig. 105), geleitet. Auch Systeme von auf- und absteigenden Röhren aus Steinzeug, sowie Kühlschlangen aus demselben Material dienen zur Kondensation der Salpetersäuredämpfe.

Außer der Konzentration der zur Zersetzung des Chilisalpeters angewendeten Schwefelsäure wird natürlich auch die Menge des in den Bonbonnes vorgelegten Wassers von Einfluß auf die Stärke der zu gewinnenden Salpetersäure sein. Die Gesamtproduktion an Salpetersäure beträgt etwa 100000 Tonnen (à 1000 kg).

Eigenschaften. Die rohe Salpetersäure des Handels, das sogenannte **Scheidewasser**, ist eine mehr oder minder gelblich gefärbte, stark saure Flüssigkeit, welche entweder das spezif. Gew. 1,40 = 65 Proz.

HNO^3 oder nur 1,33 = 52 Proz. HNO^3 besitzt. Die *Pharm. germ., Ed. IV* läßt eine Säure vom spezif. Gew. 1,380 bis 1,400, entsprechend einem Gehalt von etwa 61 bis 65 Proz. HNO^3, zur Anwendung bringen. Die rohe Salpetersäure enthält, außer kleinen Mengen sie gelb färbenden

Fig. 105.



Stickstoffdioxyds, stets etwas Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen, bisweilen auch Natriumsulfat und Jodsäure, letztere aus dem Chilisalpeter stammend.

Die gute Beschaffenheit der rohen Salpetersäure ergibt sich zunächst aus dem spezifischen Gewicht und der vollständigen Flüchtigkeit. Die Menge der Verunreinigungen läßt sich leicht durch die Stärke der unter „reine Salpetersäure" angegebenen Reaktionen bemessen.

II. Chemisch reine Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum purum.*

Die Darstellung der reinen Salpetersäure kann aus Salpeter, oder zweckmäßiger durch Rektifikation der rohen Salpetersäure geschehen.

a) Darstellung aus Salpeter. In eine trockene, tubulierte Retorte schütte man 13 Tle. gereinigten, grob gepulverten Kaliumnitrats, gieße hierauf durch den Tubus der Retorte 15 Tle. englischer Schwefelsäure und stelle die Retorte derartig in eine Sandkapelle, daß sich unter dem Boden eine 2 cm hohe Sandschicht befindet und der größte Teil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 106). Nachdem die Retorte mit einer Vorlage, welche sich an den Retortenhals möglichst anschließt und in dieselbe bis zur Wölbung

hineinreicht, versehen ist, läßt man den Apparat zunächst so lange stehen. bis die Schwefelsäure den Salpeter gleichmäßig durchzogen hat.

Die Destillation ist alsdann durch direktes Feuer zu bewirken und die Vorlage durch eine geeignete Kühlvorrichtung — kaltes Wasser, welches auf ein dieselbe bedeckendes Tuch fließt — genügend abzukühlen. Infolge der Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure und bisweilen auch des Kaliumnitrats durch Chlorverbindungen enthalten die ersten Anteile des Destillats stets etwas Salzsäure. Man hat daher, nachdem $^1/_4$ bis $^1/_2$ Tl. Salpetersäure abdestilliert ist, die Vorlage abzunehmen, einige Tropfen der übergehenden Salpetersäure in etwas destilliertem Wasser aufzufangen, und mit Silbernitratlösung zu prüfen.


Fig. 106.

Macht sich keine Opalisierung mehr bemerkbar, so ist die überdestillierende Säure rein und man legt daher eine neue, vorher etwas angewärmte Vorlage vor, anderenfalls ist vor dem Wechsel der Vorlage die Destillation bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaktion fortzusetzen.

Die Destillation ist schließlich bei etwas verstärktem Feuer so lange fortzusetzen, bis der Inhalt der Retorte ölartig fließt und Salpetersäure nicht mehr überdestilliert. Handelt es sich nicht um Gewinnung sehr starker Salpetersäure, sondern nur um die der offizinellen Säure, so kann man zur besseren Kondensation der Salpetersäuredämpfe in die zweite Vorlage etwas Wasser bringen.

α)	KNO^3	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3
	Kaliumnitrat		Schwefelsäure		Saures Kalium-sulfat		Salpetersäure.
	(101,1)		(98)				(63)

An Stelle des Kaliumnitrats kann auch Natriumnitrat zur Darstellung der Salpetersäure verwendet werden; zu diesem Zweck erhitze man 8 Tle. desselben mit 10 Tln. englischer Schwefelsäure, welche man zuvor, um das Schäumen am Ende der Operation zu vermeiden, mit 1,5 Tln. Wasser verdünnt hat, in einem gleichen Apparate:

β)	$NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3
	Natriumnitrat		Schwefelsäure		Saures Natrium-sulfat		Salpetersäure.
	(85)		(98)				(63)

Nach Gleichung α) liefern 101,1 Tle. KNO^3 63 Tle. HNO^3, aus 13 Tln. KNO^3 müßten mithin, der Theorie nach, 8,1 Tle. HNO^3 erhalten werden:

$$101{,}1 : 63 = 13 : x; \quad x = 8{,}1.$$

In praxi wird jedoch die Menge des chlorfreien Destillates $6^1/_2$ bis 7 Tle. nicht übersteigen; letzteres wird durchschnittlich, vorausgesetzt, daß kein Wasser vorgelegt wurde, ein spezifisches Gewicht von 1,50 = 93 bis 94 Proz. HNO^3 besitzen. Nach der Verdünnung mit Wasser werden jene $6^1/_2$ bis 7 Tle. starker Säure 24 bis 26 Tle. 25 Proz. HNO^3 enthaltender offizineller Säure liefern.

8 Tle. $NaNO^3$ müßten theoretisch 5,93 Tle. HNO^3 liefern, jedoch werden auch hier wohl kaum mehr als 5 Tle. chlorfreien Destillats erzielt werden. Der in der Retorte verbliebene Destillationsrückstand ist, nachdem die Masse etwas abgekühlt ist, mit warmem Wasser zu versetzen und in ein geeignetes Gefäß auszugießen.

Über die Verdünnung der gewonnenen Salpetersäure und die Entfernung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs aus derselben s. unten.

b) Darstellung durch Rektifikation der rohen Säure. **Zweckmäßiger als das im vorstehenden beschriebene Verfahren ist die Darstellung reiner Salpetersäure durch Rektifikation der käuflichen rohen Säure. Man wählt hierzu am geeignetsten eine Säure von mindestens 1,40 spezif. Gew., mit der man eine tubulierte Retorte $^{2}/_{3}$ anfüllt und welche man dann in oben beschriebener Weise, durch Erhitzen in einer Sandkapelle, der Destillation unterwirft (Fig. 107). Auch hierbei wird in den ersten Anteilen des Destillates das Chlor, welches in der angewendeten rohen Säure als Salzsäure enthalten war, sich finden, und es wird somit erst dann die Vorlage zu wechseln sein, wenn die destillierende Säure nach dem Verdünnen mit Wasser Silberlösung durchaus nicht mehr trübt. Die Destillation ist hierauf so lange fortzusetzen, bis noch ungefähr $^{1}/_{8}$ bis $^{1}/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte befindlich ist, welche alsdann als rohe Säure Verwendung finden kann.**

Fig. 107.



Im Anfange der Destillation geht nur Wasser mit sehr wenig Salpetersäure über, bis eine Säure von 1,414 spezif. Gew., entsprechend 68 Proz. HNO^3, in der Retorte erzeugt ist, die dann konstant bei 122° übergeht.

Die auf die angegebene Weise dargestellte Salpetersäure, gleichgültig, ob sie aus Salpeter oder aus roher Säure bereitet ist, enthält noch kleine Mengen von Stickstoffdioxyd, welche die Gelbfärbung derselben verursachen. Um dieselbe zu entfernen, verdünnt man die erhaltene starke Salpetersäure mit dem gleichen Gewicht destillierten Wassers und erwärmt im Dampfbade, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und in dem darüber befindlichen Raume sich keine roten Dämpfe mehr zeigen. Nimmt man alsdann einige Cubikcentimeter der verdünnten Säure aus dem Kolben, in dem diese Operation des Erwärmens vorgenommen ist, heraus und versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muß sofort eine bleibende Rotfärbung der Säure eintreten, anderenfalls enthält die Säure noch niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Die Entfernung des Chlors aus der zu destillierenden rohen Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat und Rektifikation der durch Absetzenlassen geklärten Säure ist als ein wenig praktisches Verfahren zu bezeichnen, da durch dasselbe diejenige Chlormenge, welche sich als Nitrosylchlorid in der Salpetersäure vorfindet, nicht vollständig beseitigt wird.

Die weitere Verdünnung der so gewonnenen Salpetersäure auf das gewünschte spezifische Gewicht ist unter Berücksichtigung nebenstehender Tabelle und der auf S. 15 u. 253 gemachten Angaben leicht zu bewirken.

Eigenschaften. Die von der *Pharm. germ., Ed. IV* verlangte reine Salpetersäure ist eine farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von ätzend saurem Geruch und Geschmack. Sie besitzt bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1,153, entsprechend einem Gehalt von 25 Proz.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 15° C (nach Lunge und Rey).

Spezif. Gewicht	Grade Baumé	Proz. HNO^3	Spezif. Gewicht	Grade Baumé	Proz. HNO^3	Spezif. Gewicht	Grade Baumé	Proz. HNO^3
1,010	1,4	1,90	1,195	23,5	31,62	1,375	39,4	60,30
1,020	2,7	3,70	1,200	24,0	32,36	1,380	39,8	61,27
1,025	3,4	4,60	1,205	24,5	33,09	1,385	40,1	62,24
1,030	4,1	5,50	1,210	25,0	33,82	1,390	40,5	63,23
1,035	4,7	6,38	1,215	25,5	34,55	1,395	40,8	64,25
1,040	5,4	7,26	1,220	26,0	35,28	1,400	41,2	65,30
1,045	6,0	8,13	1,225	26,4	36,03	1,405	41,6	66,40
1,050	6,7	8,99	1,230	26,9	36,78	1,410	42,0	67,50
1,055	7,4	9,84	1,235	27,4	37,53	1,415	42,3	68,63
1,060	8,0	10,68	1,240	27,9	38,29	1,420	42,7	69,80
1,065	8,7	11,51	1,245	28,4	39,05	1,425	43,1	70,98
1,070	9,4	12,33	1,250	28,8	39,82	1,430	43,4	72,17
1,075	10,0	13,15	1,255	29,3	40,58	1,435	43,8	73,39
1,080	10,6	13,95	1,260	29,7	41,34	1,440	44,1	74,68
1,085	11,2	14,74	1,265	30,2	42,10	1,445	44,4	75,98
1,090	11,9	15,53	1,270	30,6	42,87	1,450	44,8	77,28
1,095	12,4	16,32	1,275	31,1	43,64	1,455	45,1	78,60
1,100	13,0	17,11	1,280	31,5	44,41	1,460	45,4	79,98
1,105	13,6	17,89	1,285	32,0	45,18	1,465	45,8	81,42
1,110	14,2	18,67	1,290	32,4	45,95	1,470	46,1	82,90
1,115	14,9	19,45	1,295	32,8	46,72	1,475	46,4	84,45
1,120	15,4	20,23	1,300	33,3	47,49	1,480	46,8	86,05
1,125	16,0	21,00	1,305	33,7	48,26	1,485	47,1	87,70
1,130	16,5	21,77	1,310	34,2	49,07	1,490	47,4	89,60
1,135	17,1	22,54	1,315	34,6	49,89	1,495	47,8	91,60
1,140	17,7	23,31	1,320	35,0	50,71	1,500	48,1	94,09
1,145	18,3	24,08	1,325	35,4	51,53	1,502	—	95,08
1,150	18,8	24,84	1,330	35,8	52,37	1,504	—	96,00
1,155	19,3	25,60	1,335	36,2	53,22	1,506	—	96,76
1,160	19,8	26,36	1,340	36,6	54,07	1,508	48,5	97,50
1,165	20,3	27,12	1,345	37,0	54,93	1,510	48,7	98,10
1,170	20,9	27,88	1,350	37,4	55,79	1,512	—	98,53
1,175	21,4	28,63	1,355	37,8	56,66	1,514	—	98,90
1,180	22,0	29,38	1,360	38,2	57,57	1,516	—	99,21
1,185	22,5	30,13	1,365	38,6	58,48	1,518	—	99,46
1,190	23,0	30,88	1,370	39,0	59,39	1,520	49,4	99,67

HNO^3. Sie ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufzubewahren.

Prüfung. Die Reinheit der offizinellen Salpetersäure ergibt sich weiter aus folgendem Verhalten:

Je 10 ccm der zuvor mit 5 Tln. destillierten Wassers verdünnten Säure werden auf Zusatz von Silbernitratlösung (Salzsäure) und von Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), selbst auch bei längerem Stehen, nicht getrübt, auch durch verdünnte Schwefelcyankaliumlösung nicht gerötet (Eisen).

Metalle. Die mit der zehnfachen Wassermenge verdünnte und mit Ammoniak annähernd neutralisierte Säure gebe nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff keine farbige Trübung, auch nicht nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak.

Jodsäure. Versetzt man die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Säure mit etwas Chloroform und dann tropfenweise mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so darf nach dem jedesmaligen Umschütteln keine Rotfärbung des Chloroforms eintreten:

$$2HJO^3 + 5H^2S = 2J + 6H^2O + 5S.$$

Ein Überschuß an Schwefelwasserstoff ist sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls die Reaktion verschwindet:

$$2J + H^2S = 2HJ + S.$$

Mit größerer Sicherheit läßt sich die Prüfung auf Jodsäure ausführen, wenn man in die, wie oben verdünnte Salpetersäure eine sehr geringe Menge geraspelten Zinns oder Stanniols einträgt. Durch die gebildeten niederen Oxyde des Stickstoffs findet eine Reduktion der Jodsäure und infolgedessen eine Abscheidung von Jod statt, welches dann leicht durch Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu erkennen ist. An Stelle des Zinns kann auch Zink verwendet werden. (Vgl. auch Natriumnitrat.)

Niedere Oxyde des Stickstoffs werden, wie oben erörtert, durch Kaliumpermanganatlösung ermittelt:

$$2NO^2 + N^2O^3 + 2KMnO^4 + H^2O = 2KNO^3 + 2HNO^3 + 2MnO^2.$$

Arsen. Die Salpetersäure pflegt gewöhnlich frei von Arsen zu sein. Die Anwesenheit desselben ist eventuell nach den auf S. 215 und 217 angegebenen Reaktionen zu entdecken, welche man jedoch erst ausführen kann, nachdem man aus 20 bis 30 g der fraglichen Säure durch Eindampfen mit 3 bis 4 g chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure in einer gut glasierten Porzellanschale alle Salpetersäure verjagt hat, was an der starken Entwickelung weißer Dämpfe von Schwefelsäure zu erkennen ist.

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt der offizinellen Salpetersäure an HNO^3 kann durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes und durch Titration mit Normal-Kalilauge bestimmt werden. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* sollen 5 ccm der Säure 22,9 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. Da 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,0561 g KOH, 0,063 g HNO^3 entspricht:

$$\underset{(56,1)}{KOH} + \underset{(63)}{HNO^3} = KNO^3 + H^2O,$$

so sättigen 22,9 ccm: 22,9 × 0,063 = 1,4427 g HNO^3; die angewendeten 5 ccm = 5,765 g (5 × 1,153) Säure würden unter diesen Umständen 1,4427 g HNO^3 oder 25,02 Proz. HNO^3 enthalten. Über die Details der Ausführung dieser Bestimmungsmethode s. S. 255.

III. Rote rauchende Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum fumans.*

Die Darstellung der roten rauchenden Salpetersäure gelangt gewöhnlich nur in chemischen Fabriken zur Ausführung und zwar durch

Destillation von 2 Mol. trockenen Natriumnitrats mit 1 Mol. konzentriertester Schwefelsäure und Auffangen des Destillates in einer gut gekühlten Vorlage. Im Anfange geht die Destillation in der bei der Darstellung der reinen Salpetersäure beschriebenen Weise vor sich:

$2NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3	+	$NaNO^3$
Natriumnitrat (170)		Schwefelsäure (98)		Saures Natriumsulfat				Natriumnitrat.

Ist die Salpetersäure unter Anwendung gelinder Erhitzung nahezu überdestilliert, so verstärkt man das Feuer und erzielt dadurch eine weitere Einwirkung des zunächst gebildeten sauren Sulfats auf das zweite Molekül Salpeter:

$NaNO^3$	+	$NaHSO^4$	=	Na^2SO^4	+	HNO^3
Natriumnitrat		Saures Natriumsulfat		Natriumsulfat		Salpetersäure.

Letztere Einwirkung findet jedoch erst bei einer so hohen Temperatur statt, daß die gebildete Salpetersäure fast vollständig in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd: NO^2, zerfällt, so daß nur die Dämpfe letzterer Verbindung von der in der Vorlage befindlichen, anfänglich überdestillierten Salpetersäure absorbiert werden:

$$2HNO^3 = H^2O + O + 2NO^2.$$

Die zur Darstellung der roten rauchenden Salpetersäure verwendeten Apparate sind die gleichen, wie die zur Gewinnung der rohen Salpetersäure dienenden. Die zur Kondensation dienenden trockenen Bonbonnes werden durch Wasser gekühlt.

In kleineren Quantitäten läßt sich die rote rauchende Salpetersäure auch in folgender Weise bereiten: Man mischt 100 Tle. chlorfreien Salpeters mit $3^1/_2$ Tln. Stärkemehl, bringt das trockene Gemisch in eine tubulierte Retorte, welche nur $^1/_3$ davon angefüllt wird, gießt 100 Tle. Schwefelsäure von 1,840 spezifischem Gewicht darauf, legt eine gut zu kühlende Vorlage (s. S. 322) vor und destilliert bei sehr gelinder Erwärmung.

Eigenschaften. Die rote rauchende Salpetersäure ist zu betrachten als eine gesättigte Lösung[1]) von Stickstoffdioxyd: NO^2, bzw. Stickstofftetroxyd: N^2O^4, in konzentrierter Salpetersäure und sehr wenig Wasser. Sie ist eine rotbraune, stark ätzende Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd ausstößt. Durch gelindes Erwärmen oder durch Einleiten von Luft entweicht das Stickstoffdioxyd vollständig, und konzentrierte Salpetersäure bleibt zurück. Die rote rauchende Salpetersäure hat gewöhnlich ein spezifisches Gewicht von 1,520 bis 1,525; sie erstarrt bei —41° zu einer dunkelroten Masse. Fügt man der roten rauchenden Salpetersäure nach und nach Wasser zu, so nimmt sie unter Entwickelung roter Dämpfe zunächst eine grüne Farbe an:

---

[1]) Nach Marchlewski ist in der roten rauchenden Salpetersäure eine Verbindung von Stickstoffdioxyd mit Salpetersäure enthalten, da bei der Sättigung der reinen Salpetersäure mit Stickstoffdioxyd eine Volumverminderung eintritt und das Spektrum der roten rauchenden Salpetersäure verschieden ist von dem einer Lösung von Stickstoffdioxyd in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Lösung von Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffdioxyd in Salpetersäure; bei weiterem Wasserzusatz wird sie erst rein blau gefärbt: Lösung von Salpetrigsäureanhydrid[1]) in Salpetersäure, um schließlich entfärbt zu werden, indem endlich das gebildete Salpetrigsäureanhydrid[2]) größtenteils, unter Entwickelung von Stickoxyd, zersetzt wird. Fügt man umgekehrt die rauchende Salpetersäure nach und nach dem Wasser zu, so treten die erwähnten Farbenerscheinungen in umgekehrter Reihenfolge: farblos, blau und endlich grün, auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, gibt die rote rauchende Salpetersäure eine farblose, Nitrosulfonsäure: $SO^2\left\{\begin{matrix}NO^2\\OH\end{matrix}\right.$, enthaltende Flüssigkeit.

Die reine Nitrosulfonsäure wird erhalten durch Einleiten von trockenem Schwefligsäureanhydrid in abgekühlte rauchende Salpetersäure, bis die Masse breiartig wird. Die ausgeschiedenen Kristalle (Bleikammerkristalle, s. S. 210) sind zwischen porösen Tonplatten zu pressen und über Schwefelsäure zu trocknen:

$$SO^2 + NO^2.OH = SO^2\left\{\begin{matrix}NO^2\\OH\end{matrix}\right..$$

Die Nitrosulfonsäure bildet farblose, rhombische Säulen oder eine weiße, kristallinische Masse, welche bei 30° C unter Entwickelung roter Dämpfe zu schmelzen beginnt.

Die rote rauchende Salpetersäure gibt mit noch größerer Leichtigkeit Sauerstoff ab, als die gewöhnliche farblose Salpetersäure, so daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, oxydierend auf andere Stoffe einwirkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der roten rauchenden Salpetersäure ergibt sich außer durch die intensiv rotbraune Farbe, das spezifische Gewicht (die *Pharm. germ. Ed. IV* gestattet ein spezifisches Gewicht von 1,486 bis 1,50) und die vollständige Flüchtigkeit, noch durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat und Baryumnitrat, deren Lösungen die im Verhältnis von 1 : 20 verdünnte Salpetersäure nur wenig trüben dürfen (Salzsäure — Schwefelsäure).

Normal-Salpetersäure. Als Normal-Salpetersäure bezeichnet man eine Flüssigkeit, welche im Liter 63 g HNO^3 enthält. Zur Darstellung derselben verdünne man 252 g Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3 zum Liter und stelle diese Säure alsdann gegen Normal-Kalilauge derartig ein, daß 10 ccm Säure genau 10 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern (vgl. Normal-Salzsäure S. 256). An Stelle dieser Normal-Salpetersäure pflegt man häufig nur titrierte Salpetersäure, deren Gehalt an HNO^3 durch Titration mit einer titrierten Alkalilösung (Barytwasser, Kali- oder Natronlauge) ermittelt ist, anzuwenden.

Königswasser.

Unter dem Namen Königswasser, *Aqua regis*, bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tln. Salzsäure. Die alten

---

[1]) $4NO^2 + H^2O = N^2O^3 + 2HNO^3$.

[2]) $3N^2O^3 + H^2O = 2HNO^3 + 4NO$.

Chemiker, welche diese Flüssigkeit durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure bereiteten (Geber), bezeichneten sie als *Aqua regia*, *Aqua regis*, Königswasser, weil sie die Fähigkeit besitzt, den König der Metalle, das Gold, sowie einige andere, den übrigen Säuren widerstehende Metalle (Platin und Platinmetalle) zu lösen. Die auflösende Kraft des Königswassers beruht darauf, daß beim Erwärmen freies Chlor und eine leicht zersetzbare Chlorverbindung des Stickoxyds; NOCl: das Nitrosylmonochlorid oder die chlorsalpetrige Säure, welche durch Abkühlung der Dämpfe sich daraus erhalten läßt, erzeugt werden:

$$HNO^3 + 3HCl = NOCl + 2Cl + 2H^2O.$$

Die bei dem Lösen von Metallen in Königswasser resultierenden Verbindungen sind daher meist Chlormetalle. Wolfram wird jedoch durch Königswasser in Wolframsäureanhydrid: WO^3, Arsen in Arsensäure: H^3AsO^4, verwandelt.

Auf diesem und auf verwandten Prozessen basieren die diversen Verfahren, welche unter Anwendung von Salzsäure und Salpetersäure zur technischen Darstellung von Chlor empfohlen sind. Nach Donald soll z. B. das dem Sulfatofen entströmende Chlorwasserstoffgas (s. S. 250) in ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure geleitet werden. Das unter diesen Bedingungen gebildete Gemisch von N^2O^4 und Cl:

$$2HCl + 2HNO^3 = N^2O^4 + 2Cl + 2H^2O$$

soll hierauf durch verdünnte Salpetersäure (zur Überführung von N^2O^4 in HNO^3) und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure von nitrosen Gasen befreit werden.

Das **Nitrosylchlorid**: NOCl, welches bei 0° und Gegenwart von Tierkohle auch durch direkte Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd: NO, mit 1 Vol. Chlor entsteht, wird am leichtesten rein erhalten durch Destillation eines Gemisches aus Nitrosulfonsäure (s. S. 336) und Chlornatrium in einer mit Vorlage versehenen Retorte und Verdichtung der Dämpfe durch eine Kältemischung:

$$SO^2\begin{cases}OH\\NO^2\end{cases} + NaCl = NOCl + NaHSO^4.$$

Gelbes, zu einer gelbroten, bei + 2° C (nach Geuther) siedenden Flüssigkeit kondensierbares Gas. Durch Wasser wird das Nitrosylchlorid in Chlorwasserstoff und salpetrige Säure zersetzt.

Salpetersäureanhydrid, Stickstoffpentoxyd: N^2O^5, entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf N^2O^4 (D. Helbig). Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man trockenes Chlor über trockenes Silbernitrat, welches man in einem U-förmigen Rohre gelinde erwärmt. Es bildet sich hierbei zunächst das bei + 5° C siedende Nitrylchlorid oder Nitroxylchlorid: NO^2Cl, und durch weitere Einwirkung desselben auf Silbernitrat Salpetersäureanhydrid, welches durch Abkühlung in einem geeigneten Gefäße verdichtet wird (Deville):

1. $AgNO^3 + 2Cl = NO^2Cl + AgCl + O,$
2. $AgNO^3 + NO^2Cl = N^2O^5 + AgCl.$

Weit einfacher läßt sich das Salpetersäureanhydrid bereiten, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und konzentrierteste Salpeter-

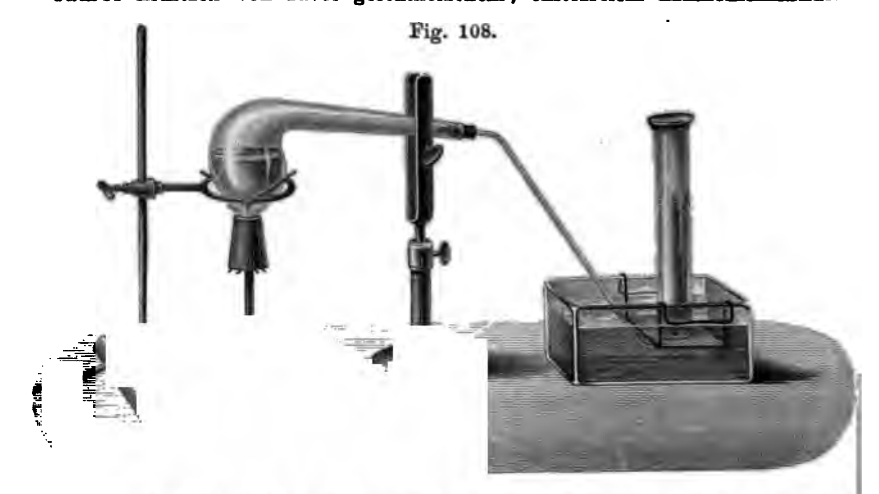
säure mischt und das teigartige Gemenge dann vorsichtig in einer mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte destilliert (R. Weber):

$$2HNO^3 + P^2O^5 = N^2O^5 + 2HPO^3.$$

Farblose, rhombische Kristalle, welche bei 30° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die bei 45 bis 50° unter Zersetzung siedet. Beim Aufbewahren ebenso wie beim raschen Erhitzen findet unter Explosion eine Zersetzung in Stickstoffdioxyd und Sauerstoff statt. In Wasser löst sich das Salpetersäureanhydrid unter starker Wärmeentwickelung zu Salpetersäure. Mit Salpetersäurehydrat vereinigt es sich zu einer dicken, gelben Flüssigkeit, der **Disalpetersäure**: $H^2N^4O^{11}$ oder $2N^2O^5 + H^2O$. Letztere besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,642 bei 18° C; sie erstarrt bei + 5° C kristallinisch.

Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd: N^2O. Das von **Priestley** entdeckte Stickoxydul bildet sich durch Einwirkung reduzierender Agenzien auf die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. In der Natur kommt dasselbe nicht vor. Am reinsten und leichtesten wird es erhalten durch **langsames** Erhitzen von zuvor geschmolzenem, chlorfreiem Ammoniumnitrat:

Fig. 108.



$NH^4.NO^3$, in einer kleinen Retorte oder einem Rundkolben (Fig. 108) und Auffangen des Gases über Wasser von 30 bis 40°:

$$NH^4NO^3 = N^2O + 2H^2O.$$

Das Ammoniumnitrat schmilzt bei 160° C, fängt bei 170° C an sich zu zersetzen, um bei 240° C lebhaft im Sinne obiger Gleichung zu zerfallen. Bei zu raschem und zu starkem Erhitzen wird das Stickoxydul durch Stickoxyd, Stickstoff und Ammoniak verunreinigt, ja es können sogar Explosionen eintreten; das Stickoxydul ist nötigenfalls durch Hindurchleiten durch Eisenvitriollösung zu reinigen. 10 g Ammoniumnitrat liefern etwa 2,5 Liter Stickoxydulgas (**Cazeneuve**).

Durch Erhitzen eines Gemisches von Chlorammonium und Kaliumnitrat resultiert chlorhaltiges Stickoxydul, wogegen ein Gemisch äquivalenter Mengen von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat beim Erhitzen reines Stickoxydul liefert.

Eigenschaften. Das Stickoxydul ist ein farbloses, koerzibles Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süßlichem Geschmack. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1,524 (Luft = 1), von 21,9 (H = 1). 1 Liter Stick-

oxydul wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9686 g. Unter einem Drucke von 30 Atmosphären verdichtet es sich bei 0° zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,937 spezif. Gew. bei 0° (Wasser = 1), welche bei — 89,8° siedet und bei — 102° erstarrt. In kaltem Wasser ist das Gas ziemlich leicht löslich (100 Vol. Wasser absorbieren bei 15° C 77,8 Vol. Stickoxydul), infolgedessen erteilt es demselben seinen Geruch und Geschmack. Das Stickoxydul unterhält infolge leichter Spaltung in Stickstoff und Sauerstoff ähnlich dem Sauerstoff die Verbrennung, so daß brennbare Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Eisen, mit ähnlichem Glanze darin verbrennen wie in reinem Sauerstoff und ein glimmender Span sich darin von selbst wieder entzündet. Gegen 900° C zerfällt das Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff. Ein Gemisch gleicher Volume N^2O und H explodiert bei der Entzündung ähnlich wie Knallgas. Mit Stickoxyd liefert es keine rotbraunen Dämpfe. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt, wirkt es eingeatmet eigentümlich berauschend, Heiterkeit und Lachlust erregend; in größerer Menge ruft es Bewußt- und Gefühllosigkeit hervor. Das Stickoxydul wird daher bei kürzeren chirurgischen Operationen als Anästheticum[1]) angewendet. Wegen seiner berauschenden Wirkung wird es auch wohl als Lust- oder Lachgas bezeichnet.

Untersalpetrige Säure: $H^2N^2O^2$ oder HO—N=N—OH. Die untersalpetrige Säure ist im reinen Zustande wenig beständig; haltbarer ist dieselbe in wässeriger Lösung und in Gestalt ihrer Salze, von denen das Silbersalz am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten ist. Das Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von überschüssigem, flüssigem Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Natriumnitrit bei Gegenwart von überschüssigem Natronhydrat. Wird die Lösung dieses Salzes mit Essigsäure neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich untersalpetrigsaures Silber: $Ag^2N^2O^2$, als gelber Niederschlag aus (Divers). Kleine Mengen von untersalpetriger Säure entstehen auch bei der Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf Natriumnitrit in kalter, verdünnter, wässeriger Lösung, sowie bei der Oxydation des Hydroxylamins mit Quecksilber- oder Silberoxyd. Die freie untersalpetrige Säure wird durch Zersetzung ihres trockenen Silbersalzes durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung erhalten. Beim Verdunsten des Äthers verbleibt die untersalpetrige Säure in Form von weißen, hygroskopischen, stark explosiven Kristallblättchen. In wässeriger Lösung ist die untersalpetrige Säure etwas beständiger. Dieselbe reagiert stark sauer und färbt Jodkaliumstärkekleister alsbald (infolge Bildung von salpetriger Säure) blau. Beim Aufbewahren zersetzt sich die untersalpetrige Säure allmählich in Stickoxydul und Wasser; gleichzeitig werden jedoch auch salpetrige Säure und Ammoniak in kleiner Menge gebildet. Das Stickoxydul kann als Anhydrid der untersalpetrigen Säure angesehen werden, obschon es nicht durch Aufnahme von Wasser in dieselbe übergeht.

Über das Nitramid: $NO^2.NH^2$, welches metamer mit der untersalpetrigen Säure ist, s. II. organ. Tl.

Stickoxyd, Stickstoffoxyd: NO. Stickoxyd bildet sich beim Auflösen gewisser Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Silber usw., in Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. (Priestley):

$$3\,Cu + 8\,HNO^3 = 3\,Cu(NO^3)^2 + 4\,H^2O + 2\,NO.$$

Das hierbei entwickelte Gas ist erst dann über Wasser aufzufangen, wenn es vollständig ungefärbt erscheint. Einen gleichmäßigen Gasstrom

[1]) Das Stickoxydul wird zu diesem Zweck von den Firmen George Barth & Comp. in London, Elkan und Losse in Berlin im verflüssigten Zustande in schmiedeeisernen Flaschen mit 850 g (= 450 Liter Gas) Inhalt in den Handel gebracht.

erhält man, wenn man die Kupferdrehspäne mit einer kalt gesättigten Salpeterlösung übergießt und dieser Mischung aus einem Scheidetrichter alsdann konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zufließen läßt (Kämmerer).

Um das Stickoxydgas rein zu erhalten, leitet man dasselbe zunächst in eine kalte konzentrierte Lösung von Eisenvitriol, welche es mit braunschwarzer Farbe aufnimmt und beim Kochen als reines Stickoxyd wieder abgibt. Direkt rein wird das Stickoxyd erhalten durch Erhitzen von Salpeter mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür (Gay-Lussac, Regnault):

$$6\,FeCl^2 + 2\,KNO^3 + 8\,HCl = 3\,Fe^2Cl^6 + 2\,KCl + 4\,H^2O + 2\,NO.$$

Auch durch Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung von Ferricyankalium und Natriumnitrit läßt sich reines Stickoxyd gewinnen (Deventer).

Das Stickoxyd ist ein farbloses, bei -11^0 und 104 Atmosphären Druck sich verflüssigendes, bei -167^0 C erstarrendes Gas vom spezif. Gew. 1,039 (Luft = 1) oder von 14,9 (H = 1). 1 Liter NO wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1,3402 g. In Wasser ist es wenig löslich. Auch bei -100^0 C entspricht die Dampfdichte des Stickoxyds der (ungesättigten) Formel NO. Bei Berührung mit der Luft verwandelt es sich in roten Stickstoffdioxyddampf: NO^2. Das Stickoxyd unterhält die Verbrennung einiger Stoffe, deren Flammentemperatur eine sehr hohe ist. So z. B. die des Phosphors, des Magnesiums usw., dagegen nicht die des Schwefels. Läßt man in einem mit Stickoxyd gefüllten Gefäß einige Tropfen Schwefelkohlenstoff verdampfen und entzündet das Gemenge, so verpufft es mit einer intensiv blauen, an chemisch wirksamen Strahlen sehr reichen Flamme. Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickoxyd verbrennt ohne Explosion mit weißer Flamme. Bei etwa 1690^0 zerfällt das Stickoxyd vollständig in Stickstoff und Sauerstoff, während es noch bei 1200^0 C unverändert bleibt.

Mit Eisenoxydulsalzen verbindet sich das Stickoxyd zu leicht zersetzbaren, braunschwarz gefärbten Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der obwaltenden Temperatur verschieden ist; zwischen 8 und 25^0 C z. B. $2\,FeSO^4.NO$ — Salpetersäurereaktion (s. S. 325).

Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd: N^2O^3. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von 4 Vol. trockenen Stickoxydgases mit 1 Vol. Sauerstoff und Durchleiten dieses Gemenges durch ein stark abgekühltes (-18^0) Rohr, sowie beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd: N^2O^4, bei -21^0 C. Dargestellt wird das Salpetrigsäureanhydrid gewöhnlich nach Liebig durch Erwärmen von Stärke, Zucker oder anderen Kohlenhydraten (1 Tl.) mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,30 bis 1,35 (8 Tln.), sowie durch Einwirkung von Salpetersäure derselben Konzentration auf Arsenigsäureanhydrid in der Wärme (Luck):

$$As^2O^3 + 2\,HNO^3 + 2\,H^2O = N^2O^3 + 2\,H^3AsO^4.$$

Einen regelmäßigen Strom von Salpetrigsäureanhydrid erhält man auch durch tropfenweises Zufließenlassen von Wasser zu Bleikammerkristallen (s. S. 210 und 336) oder durch tropfenweises Zufließenlassen (aus einem Scheidetrichter) von Zuckersirup zu erhitzter Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,30 bis 1,35.

Das nach letzteren Angaben dargestellte Salpetrigsäureanhydrid ist jedoch stets mit etwas Stickstoffdioxyd und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen gemengt, namentlich wenn die Konzentration der Salpetersäure eine andere ist als die angegebene.

Das Salpetrigsäureanhydrid ist nur bei niedriger Temperatur beständig. Es ist unter -21^0 C eine blaue, unter -82^0 C erstarrende Flüssigkeit von

1,464 spezif. Gew. bei — 8° C, welche bei + 3,5° C siedet und sich dabei zum Teil in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zersetzt. Diese Zersetzung beginnt in geringem Umfange schon bei — 21° C. Die Eigenschaften des hierbei resultierenden rotbraunen Gasgemisches sind anderen Stoffen gegenüber die gleichen wie die des Salpetrigsäureanhydrids. Das Salpetrigsäureanhydrid verflüssigt sich bei — 14,5° C; auf Zusatz von sehr wenig Wasser von 0° resultiert eine blaue Flüssigkeit, welche salpetrige Säure: HNO^2, zu enthalten scheint.

Salpetrige Säure: HNO^2. Die salpetrige Säure ist nur in Salzen, und frei nur in unreinem Zustande in wässeriger Lösung bekannt. Letztere erhält man durch Einleiten des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke oder Arsenigsäureanhydrid erzeugten Gases in eiskaltes Wasser oder besser durch Mischen des flüssigen Anhydrids mit eiskaltem Wasser. Die wässerige Lösung der salpetrigen Säure zerfällt schon durch gelindes Erwärmen in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3HNO^2 = HNO^3 + 2NO + H^2O.$$

Beständiger als die freie salpetrige Säure sind die Salze derselben; Spuren von Ammoniumnitrit finden sich in den atmosphärischen Niederschlägen. Letztere werden als Nitrite bezeichnet und meist durch Reduktion von Nitraten (durch schmelzendes Blei) erzeugt. Die salpetrigsauren Salze liefern die sämtlichen für die Salpetersäure und deren Salze als charakteristisch angegebenen Reaktionen (vgl. S. 324 u. f.). Die Nitrite unterscheiden sich jedoch von den Nitraten durch folgende Kennzeichen.

Mit verdünnten Säuren übergossen, werden sie zersetzt unter Entwickelung roter Dämpfe. Eisenoxydulsalze färben sich damit rotbraun, eine Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Dunkelbraun übergeht. Aus Goldchlorid und Mercuronitratlösung werden die Metalle durch Reduktion ausgeschieden, ebenso wird Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart einer freien Säure entfärbt, angesäuerte Kaliumchromatlösung durch Reduktion grün gefärbt. Eine der empfindlichsten Reaktionen auf salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze beruht auf dem Verhalten derselben gegen Jodkaliumstärkekleister. Setzt man letzteren zu einer Flüssigkeit, welche auch nur eine Spur eines Nitrites enthält, und fügt hierauf einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, so tritt die blaue Farbe der Jodstärke auf, indem durch die frei gemachte salpetrige Säure augenblicklich das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Mit ähnlicher Schärfe läßt sich die salpetrige Säure durch Metadiamidobenzol nachweisen (s. S. 149), indem man zu diesem Zweck die betreffende Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und sie mit 1 bis 2 ccm der frisch bereiteten Lösung jenes Reagens versetzt. Jede Spur salpetriger Säure macht sich alsbald durch eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar (Griess). Fügt man zu einer Flüssigkeit, welche Spuren von salpetriger Säure oder Nitriten enthält (z. B. Speichel), etwas verdünnte Schwefelsäure, sowie etwas wässerige Sulfanilsäurelösung (s. II. organ. Teil), läßt hierauf 10 Minuten lang stehen und setzt dann einige Tropfen farbloser (oder durch reine Tierkohle entfärbter), frisch bereiteter schwefelsaurer Naphtylaminlösung zu, so tritt nach kurzer Zeit eine Rotfärbung auf (Griess). Über den Nachweis von Nitriten im Trinkwasser s. S. 149 und 164.

Die Nitrite der Alkalimetalle werden durch Erhitzen der Nitrate, die Nitrite der Schwermetalle meist durch Wechselzersetzung dargestellt. In Wasser sind sie sämtlich löslich; Silbernitrit ist schwer löslich. Bei hoher Temperatur werden die Nitrite sämtlich zersetzt. Auch bei anhaltendem

Kochen ihrer wässerigen Lösungen, sowie beim Übergießen mit Säuren erleiden sie eine Zersetzung.

Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd, Salpetrig-Salpetersäureanhydrid (Untersalpetersäure): NO^2 oder N^2O^4. Diese, fälschlicherweise auch als Untersalpetersäure bezeichnete Verbindung — sie enthält kein die Säure charakterisierendes Wasserstoffatom — entsteht als rotbrauner Dampf durch Zusammenbringen von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff. Man pflegt das Stickstoffdioxyd darzustellen durch Erhitzen von Bleinitrat in einer schwer schmelzbaren Retorte und Verdichten der entwickelten Dämpfe in einem U-förmigen, durch eine Kältemischung abgekühlten Rohre (Gay-Lussac):

$$Pb(NO^3)^2 = PbO + 2NO^2 + O.$$

Auch durch vorsichtiges Erwärmen von roter, rauchender Salpetersäure oder von einem Gemisch aus Arsenigsäureanhydrid und rauchender Salpetersäure läßt sich Stickstoffdioxyd leicht darstellen. Dem Stickstoffdioxyd kommt die Zusammensetzung $N^2O^4 = 2(NO^2)$ zu, solange es sich im festen oder flüssigen Zustande befindet. Verwandelt es sich durch Temperaturerhöhung in rotbraunen Dampf, so findet eine teilweise Spaltung — Dissoziation — in 2 Mol. NO^2 statt, welche bei 140 bis 150° vollendet ist. Unter —12° C bildet die Verbindung N^2O^4 eine feste, kristallinische Masse, welche bei etwas höherer Temperatur in eine farblose Flüssigkeit von 1,4935 spezif. Gew. bei 0° übergeht. Schon bei etwas über 0° nimmt jedoch diese Flüssigkeit, infolge teilweiser Dissoziation, eine gelbe Färbung an, bis sie bei + 22° siedet, um sich dabei in einen braunroten, aus einem Gemisch von NO^2 und N^2O^4 bestehenden Dampf zu verwandeln. Derselbe wird um so dunkler, je höher die Temperatur steigt und je weiter infolgedessen die Dissoziation in NO^2 vorschreitet, bis er bei 140 bis 150° fast ganz schwarz gefärbt erscheint. Die rotbraunen Dämpfe des Stickstoffdioxyds bestehen somit zwischen 25 und 140° aus einem Gemenge von NO^2 und N^2O^4.

Ein Hydrat des Stickstoffdioxyds ist nicht bekannt, obschon der Dampf desselben an feuchter Luft eine saure Reaktion annimmt und so zu der Bezeichnung Untersalpetersäure führte. Mit wenig kaltem Wasser zersetzt es sich in Salpetersäure und salpetrige Säure:

$$2NO^2 + H^2O = HNO^3 + HNO^2,$$

wovon die salpetrige Säure, sobald die Temperatur steigt, weiter in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Das Stickstofftetroxyd: N^2O^4, ist nach dieser Reaktion als Salpetrig-Salpetersäureanhydrid: $\frac{NO^2}{NO}{>}O$, anzusehen.

Einige Metalle (Cu, Co, Ni, Fe) nehmen im frisch reduzierten, fein verteilten Zustande bei niederer Temperatur große Mengen von Stickstoffdioxyd auf unter Bildung von Nitrometallen, z. B. Cu^2NO^2.

Setzt man ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoffdioxyd der Einwirkung des Induktionsstromes aus, so wird dasselbe entfärbt. Beim Abkühlen auf —23° C scheidet sich alsdann ein weißes, sehr flüchtiges und leicht zersetzbares Pulver von Stickstoffhexoxyd: N^2O^6 (Übersalpetersäure), ab. — Berthelot.

Den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entsprechen zum Teil einige Schwefelverbindungen. Schwefelstickstoff: N^4S^4, durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf S^2Cl^2, welches in Benzol oder Schwefelkohlenstoff gelöst ist, darstellbar, bildet orangerote, bei 178° C schmelzende, stark

explosive Nadeln. Stickstoffpentasulfid: N^2S^5, ist eine tiefrote Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu einer stahlgrauen Masse erstarrt. Dasselbe wird durch Erhitzen von N^4S^4 mit Schwefelkohlenstoff auf 100° C erhalten.

Phosphor, P.

Atomgewicht 31 *(30,77 H = 1)*. Molekulargewicht 124. Drei- und fünfwertig.

Geschichtliches. Der Phosphor ist von Brand, einem Hamburger Kaufmann, um das Jahr 1669 entdeckt worden, als derselbe eingedampften Harn der trockenen Destillation unterwarf. Den Prozeß der Bereitung des Phosphors aus Harn veröffentlichte jedoch zuerst Kunkel im Jahre 1678. Obschon die Ausbeute an Phosphor aus Harn eine sehr geringe war — 600 bis 700 Liter Harn ergaben 30 g Phosphor zum Preise von 10 bis 16 Dukaten —, so blieb doch der Harn bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts das alleinige Material zur Phosphorgewinnung. Erst Gahn: 1769 (1745 bis 1818), und besonders Scheele: 1771, gebührt das Verdienst der Entdeckung, daß die Knochen Calciumphosphat enthalten und daher eine reiche Quelle für die Darstellung des Phosphors bilden. Die chemische Natur des Phosphors ist besonders durch die Arbeiten von Lavoisier aufgeklärt worden. Den Namen Phosphor verdankt dieses Element dem charakteristischen Leuchten im Dunkeln (φῶς, Licht, und φόρος, Träger).

Vorkommen. Seiner leichten Oxydierbarkeit wegen findet sich der Phosphor nie frei in der Natur, sondern stets nur gebunden, und zwar meist an Sauerstoff und Metalle in Gestalt von phosphorsauren Salzen, Phosphaten, von denen die des Calciums die wichtigsten und verbreitetsten sind. Das dreibasische oder neutrale Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$, findet sich als Phosphorit in mächtigen Lagern in Estremadura und an der Lahn, sowie in kleineren Mengen als Zertrümmerungs- und Zersetzungsprodukt der Gesteine in der Ackererde. Aus dem Calciumphosphat der Ackererde gelangt der Phosphor in die Pflanzen, deren Asche daher phosphorsaure Salze oft in reichlicher Menge als normalen Bestandteil enthält, sowie aus den Pflanzen in den Organismus der Tiere. Diese Phosphate werden im tierischen Organismus teils zum Aufbau des Knochengerüstes, dessen unverbrennlicher Teil größtenteils aus neutralem Calciumphosphat besteht, verwendet, teils werden sie infolge des Stoffwechsels durch den Harn und die Exkremente wieder abgeschieden. Der Harn enthält daher Natriumammoniumphosphat (Phosphorsalz), die Exkremente Calciumphosphat, die Fleischflüssigkeit des Muskelfleisches Kaliumphosphat. In organischer Bindung (Lecithin, Protagon) findet sich der Phosphor im Gehirn, der Nervensubstanz, dem Eigelb usw., sowie in den Nucleoproteïden.

Zu den bekannteren Phosphorsäuremineralien zählt ferner der Apatit, Calciumphosphat mit Chlor- oder Fluorcalcium: $3\,Ca^3(PO^4)^2 + CaF^2(Cl^2)$; der Wawellit, Aluminiumphosphat mit Aluminiumhydroxyd: $2\,Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH^6) + 9\,H^2O$; der Vivianit, Ferrophosphat: $Fe^3(PO^4)^2 + 8\,H^2O$; das Grünbleierz, Bleiphosphat mit Chlorblei: $3\,Pb^3(PbO^4)^2 + PbCl^2$.

Als Material zur Gewinnung des Phosphors dienen die Knochen, und zwar wird besonders in England und Frankreich der Hauptteil des Gesamtbedarfs an Phosphor von zwei Fabriken (Albright u. Wilson bei Birmingham und Coignet u. Sohn in Lyon) geliefert. In Deutschland wird Phosphor in neuerer Zeit nach einem elektrischen Verfahren gewonnen; auch in Schweden, in Rußland und Amerika wird Phosphor dargestellt.

Darstellung. Die Phosphorgewinnung zerfällt gewöhnlich in folgende Operationen (Pelletier):

1. Das Weißbrennen und Zerkleinern der Knochen.
2. Die Erzeugung des sauren Calciumphosphats und dessen Verwandlung in Calciummetaphosphat.
3. Die Destillation des Phosphors.
4. Die Reinigung desselben.

Die durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff von Fett und durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von Leim meistenteils zuvor befreiten Knochen werden zunächst behufs vollständiger Zerstörung der organischen Substanz in Schachtöfen durch direkte Feuerung weiß gebrannt. Die so resultierende weiße Knochenasche enthält durchschnittlich:

$Ca^3(PO^4)^2$	85,7 Proz.
$Mg^3(PO^4)^2$	1,7 „
$CaCO^3$	9,1 „
CaF^2 [1])	3,5 „

Die fein gemahlene Knochenasche wird alsdann mit so viel verdünnter Schwefelsäure digeriert, daß sich saures Calciumphosphat bildet (auf 100 Tle. Knochenasche 100 Tle. 76prozentiger Schwefelsäure):

$$\underset{\text{Neutr. Calciumphosph.}}{Ca^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Saur. Calciumphosph.}}{CaH^4(PO^4)^2} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{2CaSO^4}$$

Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat (Gips) getrennte Lösung des sauren Calciumphosphats wird eingedampft und der Rückstand bis zur schwachen Rotglut erhitzt, um letzteres Salz hierdurch in Calciummetaphosphat zu verwandeln:

$$\underset{\text{Saures Calciumphosphat}}{CaH^4(PO^4)^2} = 2H^2O + \underset{\text{Calciummetaphosphat.}}{Ca(PO^3)^2}$$

Dieses Salz wird dann mit Kohle innig gemischt und in Retorten von feuerfestem Ton (Fig. 109) der intensivsten Weißglut ausgesetzt:

$$\underset{\text{Calciummetaphosph.}}{3Ca(PO^3)^2} + \underset{\text{Kohle}}{10C} = 4P + \underset{\text{Neutr. Calciumphosph.}}{Ca^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{10CO}$$

Die bei etwa 1000° aus den Retorten entweichenden Phosphordämpfe werden durch Tonröhren in Wasser geleitet, worin sie sich zu flüssigem Phosphor verdichten. Wie vorstehende Gleichung zeigt, werden nur zwei Drittel des in dem Calciumphosphat vorhandenen Phosphorgehalts an Phosphor gewonnen, während ein Drittel als Calciumphosphat im Rückstande verbleibt. In praxi werden nach diesem Verfahren aus 100 Tln. Knochen 8 Tle. Phosphor erhalten. Eine höhere Ausbeute an Phosphor soll durch einen Zusatz von Sand zu der zu destillierenden Masse erzielt werden (Wöhler):

---

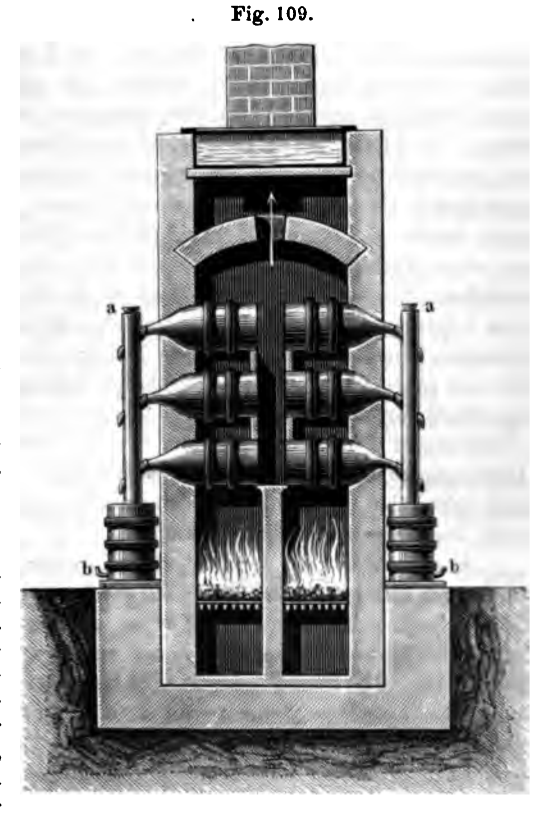
[1]) Nach Gabriel enthält die Knochenasche im Mittel nur 0,05 Proz. Fluor, dagegen geringe Mengen von Kalium und Natrium.

$$2Ca(PO^3)^2 + 2SiO^2 + 10C = 4P + 2CaSiO^3 + 10CO$$

Calciummetaphosph. Kieselsäureanh. Kohle Calciumsilicat Kohlenoxyd.

Zur Darstellung von Phosphor dient in geringem Umfange auch **Phosphorsäure**, welche aus möglichst aluminium- und eisenfreien Phosphoriten oder aus Knochenasche dargestellt ist (s. Knochenphosphorsäure). Dieselbe wird in sirupdickem Zustande mit 25 Proz. Holzkohlenpulver gemischt, das Gemisch in eisernen Kesseln vollständig ausgetrocknet und dann der Destillation in Retorten, wie oben erörtert ist, unterworfen.

Fig. 109.



In Wolverhampton wird Phosphor nach dem **Readman-Parkerschen** Prozeß aus dem aus Aluminiumphosphat bestehenden **Redondaphosphat**, nach Zusatz von Kohle und Flußmitteln, durch direkte Einwirkung eines starken elektrischen Stromes in elektrischen Öfen durch Destillation gewonnen. Die Destillation ist hierbei eine kontinuierliche, da die in dem Ofen verbleibende flüssige Schlacke abgelassen und derselbe dann von oben neu beschickt werden kann. Das Redondaphosphat gelangt bei diesem Verfahren direkt, d. h. ohne vorhergegangene Behandlung mit Schwefelsäure usw., zur Anwendung. Auch Phosphorit oder Knochenasche (31 Tle.) soll sich nach **Bradley** und **Jacobs** direkt durch Destillation mit Kohle (20 Tle.) in elektrischen Öfen auf Phosphor verarbeiten lassen. Ein ähnliches Verfahren, jedoch unter Zusatz von Sand, findet jetzt in mehreren deutschen Fabriken Anwendung:

$$Ca^3(PO^4)^2 + 3SiO^2 + 5C = 2P + 3CaSiO^3 + 5CO.$$

Die Reinigung des auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Rohphosphors geschieht entweder durch nochmalige Destillation aus eisernen Retorten oder durch einfaches Pressen des geschmolzenen und hierauf mit wenig Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelten Phosphors unter Wasser durch Gemsleder oder durch Pressen desselben mittels Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch eine poröse, mit einer Schicht Kohlenpulver bedeckte Steinplatte. Das Formen des Phosphors in Stangen geschieht durch Aufsaugen des geschmolzenen Präparates in Glasröhren, welche mit einem Hahn versehen sind, oder durch Einfließenlassen in kupferne Röhren.

Arsenfreier Phosphor läßt sich aus dem Handelsprodukt durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf in einer Kohlensäureatmosphäre gewinnen (Nölting, Feuerstein).

Eigenschaften. Der Phosphor tritt in drei allotropen Modifikationen auf:

1. Gewöhnlicher, farbloser, giftiger, oktaedrischer Phosphor. In dieser Modifikation wird der Phosphor direkt nach vorstehenden Bereitungsweisen erhalten. Im frisch dargestellten Zustande bildet derselbe eine nahezu farblose bis schwach gelbe, durchsichtige, wachsglänzende Masse von unangenehmem, eigentümlichem Geruch. Bei niederer Temperatur ist der Phosphor spröde und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen wachsartig. Er hat bei 10° ein spezifisches Gewicht von 1,83; unter Wasser schmilzt er bei 44,3° zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,745 spezif. Gew., welche sich bei 290° in einen farblosen Dampf verwandelt, dessen spezifisches Gewicht zwischen 500 und 1000° 4,35 (Luft = 1) oder 61,54 (H = 1) beträgt. Aus letzteren Daten berechnet sich das Molekulargewicht des dampfförmigen Phosphors zu 124; das Molekül desselben besteht aus vier Atomen (s. S. 92 u. 96). Bei Weißglut beträgt das spezifische Gewicht des Phosphordampfes nur noch 3,03 (Luft = 1), indem ein Teil der vieratomigen Phosphormoleküle: P^4, in zweiatomige: P^2, übergeht. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt sich der Phosphor langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit ziemlicher Leichtigkeit beim Destillieren mit Wasserdämpfen.

An feuchter Luft leuchtet der Phosphor im Dunkeln unter Entwickelung giftiger, nach Knoblauch riechender Dämpfe. Dieses charakteristische Leuchten beruht auf einer gleichzeitigen Verdampfung und langsamen Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Die hierbei gleichzeitig auftretenden weißen Dämpfe enthalten auch geringe Mengen von Ammoniumnitrit, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Da bei dieser freiwilligen Oxydation Wärme frei wird, so können größere Phosphormengen hierdurch zum Schmelzen und zur Entzündung gebracht werden; der Phosphor ist daher stets unter Wasser aufzubewahren. In einer vollständig sauerstofffreien Atmosphäre leuchtet der Phosphor nicht. Sonderbarerweise tritt auch in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff unter + 20° C kein Leuchten des Phosphors auf; letzteres macht sich jedoch bemerkbar, sobald der Druck vermindert wird. Wird der mit Wasser befeuchtete Phosphor längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so zerfließt er unter Entwickelung von Ozon und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu einem farblosen Sirup, welcher Unterphosphorsäure: $H^4P^2O^6$, phosphorige Säure: H^3PO^3, und Phosphorsäure: H^3PO^4, enthält (s. S. 362).

Erhitzt man den Phosphor an der Luft, so schmilzt er zunächst, dann entzündet er sich gegen 60°, mit blendend weißem Licht zu Phosphorsäureanhydrid verbrennend. Kommt der erhitzte Phosphor

nur mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Sauerstoffmenge in Berührung, so verbrennt er nur zu Phosphorigsäureanhydrid: P^2O^3. Auch durch Reiben an rauhen Oberflächen, namentlich im fein verteilten Zustande, läßt sich eine Entzündung des Phosphors herbeiführen (Streichzündhölzer). In Anbetracht dieser leichten Entzündbarkeit des Phosphors ist bei dem Arbeiten damit die größte Vorsicht erforderlich. Das Zerschneiden und Zerkleinern desselben ist daher, um eine Entzündung zu verhüten, nur unter Wasser vorzunehmen. In Wasser ist der Phosphor kaum löslich (etwa 0,0003 g in 1 Liter), etwas leichter löst er sich in Alkohol, Äther (1 : 100), Eisessig (1 : 1000), flüssigem Paraffin (1 : 70) und fetten Ölen (1 : 80). Benzol (3 Proz.), Terpentinöl und andere ätherische Öle nehmen schon größere Mengen davon auf; am leichtesten löst sich der Phosphor in Schwefelkohlenstoff, der das 20fache seines Gewichts davon aufnimmt. Läßt man derartige Lösungen vorsichtig in einer Kohlensäureatmosphäre verdunsten, so scheidet sich der Phosphor in farblosen, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Oktaedern oder Rhombendodekaedern ab. Bei der Handhabung der Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ist jedoch große Vorsicht geboten, da beim Verdunsten derselben der in feiner Verteilung zurückbleibende Phosphor sich mit großer Leichtigkeit von selbst entzündet.

Obschon das Wasser, wenn es längere Zeit in geschlossenen Gefäßen mit Phosphor in Berührung bleibt, nur sehr geringe Mengen davon auflöst, so nimmt es doch dessen Geruch und Geschmack, sowie die Fähigkeit, im Dunkeln zu leuchten, an; Silbernitrat scheidet daraus schwarze Flocken von Phosphorsilber aus. Entzündet man Wasserstoffgas, dem infolge einer Berührung mit Phosphor eine Spur dieses Elementes oder seiner Wasserstoffverbindung beigemengt ist, so zeigt der innere Flammenkegel eine intensiv grüne Färbung. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn Phosphormetalle, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure der Einwirkung naszierenden Wasserstoffs ausgesetzt sind und der Wasserstoff alsdann an einem Platinkonus (vgl. S. 353) entzündet wird.

Der Phosphor ist geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da er anderenfalls bald seine Durchsichtigkeit verliert und sich mit einer gelbweißen, undurchsichtigen Schicht von amorphem Phosphor überzieht. Von noch größerem Einfluß zeigt sich das direkte Sonnenlicht oder das an chemisch wirksamen Strahlen reichste violette Licht, welches dem gewöhnlichen Phosphor eine schön rote Farbe verleiht und ihn dadurch in die rote Modifikation überführt. In seinem chemischen Verhalten zeigt der Phosphor eine ziemlich starke Affinität. Ebenso wie mit Sauerstoff verbindet er sich direkt mit Schwefel, den Halogenen und bei erhöhter Temperatur auch mit den meisten Metallen. Wasserstoff und Stickstoff gehen keine direkten Verbindungen damit ein. Vermöge seiner leichten Oxydierbarkeit wirkt der Phosphor als ein kräftiges Reduktionsmittel. So werden z. B. Gold-, Silber-, Platin-,

Quecksilber-, Kupfersalzlösungen durch denselben zersetzt und die Metalle daraus teils als solche, teils in Gestalt von Phosphormetallen abgeschieden. Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor in der Wärme auf, unter Bildung von Phosphorsäure. Wird Phosphor mit kaustischen Alkalien oder kaustischen alkalischen Erden gekocht, so entwickelt sich, unter gleichzeitiger Bildung von unterphosphorigsaurem Salz, Phosphorwasserstoff als farbloses, leicht zu Phosphorsäureanhydrid verbrennendes, unangenehm riechendes Gas (s. S. 355).

Verflüssigtes Ammoniak führt Phosphor bei Temperaturen, die etwas über dessen Schmelzpunkt liegen, in ein schwarzes Pulver über: $P^4H^2.NH^3$ (A. Stock). In alkoholischer Kalilauge (1 Vol. wässerige Kalilauge von 10 Proz., 2 Vol. Alkohol) löst sich der Phosphor allmählich mit tiefroter Farbe. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure rotes Phosphorsuboxyd: P^4O, ab (Michaëlis).

Wird Phosphor im Wasserstoffstrome destilliert und werden die Dämpfe desselben rasch abgekühlt, so erhält man den Phosphor als eine weiße, schneeartige, sehr leichte und dabei plastische Masse, welche weniger lichtempfindlich ist als der gewöhnliche Phosphor. Dieser „weiße Phosphor" stößt auf Fließpapier weiße Dämpfe aus und schmilzt nach kurzer Zeit zu kleinen Kügelchen gewöhnlichen Phosphors zusammen (Remsen, Keiser).

Erhitzt man 1 Tl. Phosphor mit 10 Tln. Phosphortribromid 10 Stunden lang am Rückflußkühler, so geht derselbe in ein hochrot gefärbtes Pulver über. Durch Absaugen, Auswaschen mit Chloroform und Auskochen mit Wasser resultiert dann eine zinnoberrote, amorphe, nicht giftige Masse: hellroter Phosphor. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom wird dieses Produkt, welches jedoch nur 90 Proz. P enthält, bei 300° braunrot und bei noch höherer Temperatur schwarz gefärbt. Beim Abkühlen tritt die rote Färbung wieder auf. In Kalilauge löst sich der hellrote Phosphor unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von unterphosphorigsaurem Kalium leicht auf. Wässeriges Ammoniak führt den hellroten Phosphor in ein schwarzes Pulver: $P^4H^2.NH^3$, über (R. Schenck).

Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den heftigsten Giften, da schon sehr kleine Dosen (0,1 g) davon tödlich wirken. Auch das Einatmen der Phosphordämpfe wirkt sehr schädlich, indem es allmählich Phosphornekrose erzeugt, welche sich durch eine Degeneration der Kieferknochen bemerkbar macht. Ebenso kann die Verletzung der Haut durch brennenden Phosphor von tödlichen Folgen sein.

2. Roter Phosphor. Diese, zuerst von Schrötter im Jahre 1845 entdeckte Modifikation entsteht, wie bereits erwähnt, durch die Einwirkung des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes, auf gewöhnlichen Phosphor. Die Darstellung des roten Phosphors geschieht durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors auf 250 bis 260° in eisernen Kesseln, die mit einem Deckel verschlossen sind, durch den vermöge eines in demselben befindlichen engen Glasrohres entweder nur ein sehr geringer, oder durch geeignete Vorrichtungen gar kein Luftzutritt stattfindet. Der so gebildete rote Phosphor wird unter Wasser zerrieben, durch Kochen mit Natronlauge oder durch Extrahieren mit

Schwefelkohlenstoff von noch beigemengtem gewöhnlichem Phosphor möglichst befreit, hierauf ausgewaschen und getrocknet. Auch durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors im luftleeren Raume auf 300° C findet in sehr kurzer Zeit eine Umwandlung desselben in die rote Modifikation statt. Ebenso wie die Wärme und das Licht wirken auch Elektrizität und gewisse Agenzien verändernd auf den gewöhnlichen Phosphor ein. Löst man z. B. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und fügt der Lösung etwas Jod zu, so scheidet sich beim vorsichtigen Verdunsten der Mischung oder beim Erhitzen derselben im geschlossenen Rohre roter Phosphor ab.

Eigenschaften. Der rote Phosphor bildet entweder ein scheinbar amorphes, in Wirklichkeit mikrokristallinisches (hexagonales), dunkelrotes, geruch- und geschmackloses Pulver oder kompakte, rotbraune, oft metallisch glänzende Stücke mit muscheligem Bruche. Sein spezifisches Gewicht ist bei 17° C = 2,10. Er löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und den sonstigen Lösungsmitteln, welche den gewöhnlichen Phosphor auflösen. Der rote Phosphor ist nicht giftig, erleidet an der Luft keinerlei Veränderung und läßt sich nicht durch Reiben entzünden. Derselbe schmilzt nicht; er verdampft und entzündet sich erst gegen 260°. Bei Luftabschluß über diese Temperatur erhitzt, geht der rote Phosphor wieder in den gewöhnlichen über. Bei der Überführung des gewöhnlichen Phosphors in den roten Phosphor findet eine bedeutende Wärmeentwickelung (10,2 Kalorien) statt; der rote Phosphor enthält daher weniger Energie als der gelbe und zeigt daher in seinem chemischen Verhalten eine weit geringere Reaktionsfähigkeit als der gewöhnliche. Der rote Phosphor ist ein Polymerisationsprodukt des gelben Phosphors.

Der im Handel vorkommende rote Phosphor ist meist noch mit gewöhnlichem Phosphor verunreinigt, welcher sich beim Aufbewahren an der Luft vermöge seiner feinen Verteilung zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydiert und so dem Präparat eine saure Reaktion und eine feuchte Beschaffenheit verleiht.

3. Eine dritte Phosphormodifikation bildet der sogenannte metallische oder rhomboedrische Phosphor. Derselbe wird in fast schwarzen, glänzenden, rhomboedrischen Kristallen vom spezif. Gew. 2,34 bei 15,5° erhalten, wenn man Phosphor mit Blei in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bis nahe zur Rotglut erhitzt (Hittorf).

Prüfung des gewöhnlichen Phosphors. Der zur arzneilichen Verwendung kommende Phosphor sei möglichst farblos und durchscheinend. Derselbe enthalte neben kleinen Mengen von Arsen nur Spuren von Schwefel.

Um letztere beiden Verunreinigungen zu ermitteln, löse man 1,0 g Phosphor in einem Kölbchen durch Erhitzen im Wasserbade in 15 bis 20 g offizineller Salpetersäure und führe so den Phosphor in Phosphorsäure, den Schwefel in Schwefelsäure und das Arsen in Arsensäure über.

Ein Teil dieser Lösung, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit etwas Baryumnitratlösung versetzt, gebe sofort keine, nach längerem Stehen nur eine schwache Trübung (Schwefelsäure).

Der Rest der Lösung ist zunächst zur möglichsten Verjagung der Salpetersäure in einem Porzellanschälchen einzudampfen, der Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die erwärmte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Aus der Menge des nach 24 Stunden ausgeschiedenen gelben Schwefelarsens läßt sich dann ein Schluß ziehen auf die Quantität des Arsens, welches in dem zu prüfenden Phosphor vorhanden ist. Ein Teil der von Salpetersäure vollständig befreiten Phosphorlösung kann auch durch Vermischen mit dem zwei- bis dreifachen Volum gesättigter Zinnchlorürlösung nach Bettendorff (s. S. 215) auf Arsen geprüft werden.

Über die jodometrische Bestimmung des Phosphors s. E. Rupp, Archiv der Pharmacie 1903, S. 321; über die Bestimmung im Phosphoröl S. 355.

Anwendung. Abgesehen von verhältnismäßig kleinen Phosphormengen, welche zur Darstellung von Phosphorpräparaten und zur Tötung schädlicher Tiere Verwendung finden, wird die Hauptmenge des produzierten Phosphors zur Fabrikation von Zündhölzchen und anderen Zündwaren verbraucht (allein in Europa 1000000 kg).

Es ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, wem das Verdienst der Einführung des Phosphors in die Zündhölzchenindustrie gebührt. In Deutschland scheinen die Phosphorzündhölzer gleichzeitig von Kammerer in Ludwigsburg (1832) und Moldenhauer in Darmstadt (1833) eingebürgert zu sein.

Die Zündmasse der gewöhnlichen Streichhölzer, welche auf die in geschmolzenen Schwefel getauchten Hölzchen aufgetragen wird, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Phosphor, der durch Gummi oder Leim fein verteilt ist, mit Kienruß, Mennige und Bleinitrat. An Stelle des letzteren findet auch Kaliumnitrat Anwendung. Nach der Entdeckung des roten Phosphors bemächtigte sich die Industrie dieses gefahrlosen Präparates durch Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzchen (erfunden von R. Böttger 1848; im großen zuerst 1870 hergestellt von Lundström in Jönköping). Die Zündmasse derselben enthält Kaliumchlorat (32 Tle.), Kaliumdichromat (12 Tle.), Mennige (32 Tle.) und Schwefelantimon (24 Tle.), während die Reibfläche, an welcher sich die mit jener Zündmasse versehenen Hölzer nur beim Reiben entzünden, aus einem Gemisch von rotem Phosphor mit Schwefelantimon oder Schwefelkies besteht.

Vom 1. Januar 1907 an darf in Deutschland gelber Phosphor zur Darstellung von Zündhölzern und Zündwaren nicht mehr verwendet werden. An Stelle der gewöhnlichen Streichhölzer sollen Zündhölzer treten, deren Zündmasse roten Phosphor, Kaliumchlorat und andere Oxydationsmittel enthält.

Nachweis des Phosphors. Bei der allgemeinen Zugänglichkeit des Phosphors in Gestalt der Zündhölzchen gehören absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen damit nicht zu den Seltenheiten. Eine Phosphorvergiftung macht sich durch Magenschmerzen, Erbrechen knoblauchartig riechender Massen, Gelbfärbung der Haut, Leberverfettung usw. bemerkbar. Der Nachweis einer Phosphorvergiftung — es handelt sich dabei nur um den gewöhnlichen, farblosen, giftigen Phosphor — ist mit großer Leichtigkeit und Sicherheit zu führen, solange der Phosphor sich noch im unoxydierten Zustande vorfindet, also nur kurze Zeit zwischen Intoxikation und Tod bzw. Untersuchung verstrichen ist; sie kann sehr schwierig, unter Umständen sogar unmöglich sein, wenn zwischen Intoxikation und Tod bzw. Untersuchung ein längerer Zeitraum liegt, welcher eine vollständige Verwandlung des Phosphors in phosphorige Säure oder Phosphorsäure, namentlich unter Mitwirkung des Fäulnis- und Verwesungsprozesses, gestattet. Hilger und Nattermann konnten, entgegen anderen Beobachtungen, 0,003 g Phosphor

noch nach Verlauf von sechs Monaten in faulenden Stoffen nach dem Verfahren von Mitscherlich nachweisen.

Bei Anwesenheit von unoxydiertem Phosphor, selbst bei sehr kleinen Mengen, werden in den meisten Fällen schon die Vorproben zu Resultaten führen. Dieselben sind folgende:

1. Eine Probe des Untersuchungsobjektes, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, stößt den eigentümlichen Phosphorgeruch aus.

2. Dieselbe Probe, im Dunkeln gelinde erwärmt, leuchtet und entwickelt leuchtende Phosphordämpfe.

3. Bringt man dieselbe Probe in einen Kolben oder ein Becherglas, in welche man in geeigneter Weise, etwa durch Einklemmen in den Kork oder durch Aufkleben auf ein Uhrglas, ein mit neutraler Silbernitratlösung getränktes und ein mit verdünntem Bleiessig bestrichenes Papier eingesenkt hat (Fig. 110), so zeigt sich bei längerem (12 bis 24 Stunden) Stehen in der Kälte oder schneller bei gelinder Erwärmung eine Schwärzung des Silberpapiers, indem der entwickelte Phosphordampf schwarzes Phosphorsilber, die phosphorige Säure metallisches Silber abscheidet (Scherer). Das Bleipapier soll nur gegen eine Täuschung durch Schwefelwasserstoff, welcher in faulenden organischen Substanzen zuweilen gebildet wird und ebenfalls eine Schwärzung des Silberpapiers bewirken könnte, schützen. Tritt hierbei eine Schwärzung des Silberpapiers und nicht zugleich auch des Bleipapiers ein, so kann Phosphor vorhanden sein. Werden beide Papiere geschwärzt, so ist die Möglichkeit der Anwesenheit von Phosphor, neben Schwefelwasserstoff, zwar auch vorhanden, jedoch ist dann die Reaktion ohne praktische Bedeutung. Die Scherersche Probe ist daher eigentlich mehr eine Prüfung auf die Abwesenheit von Phosphor (wenn das Silberpapier unverändert bleibt), als auf dessen Vorhandensein.

Fig. 110.



Obschon durch diese Vorproben die Anwesenheit des Phosphors meistens bereits dokumentiert wird, so sind doch hierzu noch weitere Bestätigungsversuche auszuführen.

I. Verfahren von Mitscherlich. Diese zum Nachweis des unveränderten Phosphors in erster Linie angewendete, höchst empfindliche und charakteristische Probe beruht auf der Flüchtigkeit des Phosphors mit den Wasserdämpfen und dem dabei, wenn die Operation im Dunkeln vorgenommen wird, auftretenden Leuchten. Zu diesem Behufe bringt man das zerkleinerte, eventuell mit Wasser genügend verdünnte Untersuchungsobjekt in den Kolben *A* (Fig. 111), säuert mit etwas Schwefelsäure oder Weinsäure an und erhitzt die Masse zum Kochen. Das Erhitzen kann bei genügender Verdünnung des Untersuchungsobjektes auf dem Drahtnetz oder im Sand- oder Chlorcalciumbade geschehen. Ist die Masse konsistenter, so empfiehlt es sich, um das Stoßen und Anbrennen zu vermeiden, dieselbe im Wasserbade zu erhitzen und aus einem zweiten Kolben dann Wasserdämpfe durch dieselbe hindurch zu leiten. Ist freier Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe mit den Wasserdämpfen. Letztere werden durch ein Rohr in die von kaltem Wasser umspülte Kühlröhre *B* geleitet. Enthält das Untersuchungsobjekt freien Phosphor, so beobachtet man im Dunkeln, infolge einer teilweisen Oxydation des Phosphordampfes zu phosphoriger Säure, oft

stundenlang ein deutliches Leuchten, und zwar besonders an der Stelle, wo der Dampf im Kühlrohr verdichtet wird. Sind die vorhandenen Phosphormengen nicht zu gering, so findet man am Ende der Destillation in dem Kolben *C* kleine Phosphorkügelchen, welche als *Corpus delicti* aufzubewahren sind. Jedenfalls läßt sich in dem in *C* gesammelten wässerigen Destillat die Anwesenheit der phosphorigen Säure durch Silbernitrat- und Quecksilberchloridlösung, bzw. die der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdatlösung (s. dort) nachweisen. Die Destillation ist im Dunkeln auszuführen. 1 mg Phosphor in 200 g Untersuchungsobjekt bewirkt noch ein halbstündiges Leuchten. Nach Hilger und Nattermann beträgt die geringste Menge Phosphor, welche durch kurzes Leuchten noch sicher nachzuweisen ist, 0,00006 g.

Bei Gegenwart von Alkohol, Äther oder Chloroform tritt das Leuchten erst dann ein, wenn jene Stoffe durch Destillation entfernt sind; es ist daher

Fig. 111.



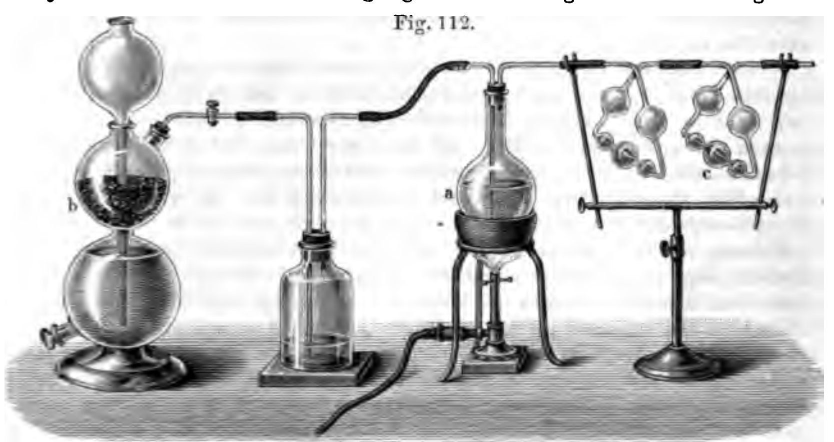
hierauf die Vorlage zu wechseln. Terpentinöl und ähnliche Stoffe von hohem Siedepunkt hindern zwar dauernd das Leuchten, nicht aber das Ansammeln von Phosphorkügelchen und von phosphoriger Säure in dem vorgelegten Kolben. Bleisalze hindern das Leuchten nicht, wohl aber lösliche Quecksilberoxydsalze, auch größere Mengen von Calomel, sowie Carbolsäure. Schwefelwasserstoff hindert das Leuchten bei Gegenwart von 0,001 g Phosphor nicht.

Bei der Destillation mit Wasserdampf bildet sich aus einem Teile des Phosphors phosphorige Säure, Unterphosphorsäure, Phosphorsäure und roter Phosphor, Substanzen, die in dem Destillationsrückstande verbleiben. Wird die Destillation dagegen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen, so gehen 90 Proz. des vorhandenen Phosphors in das Destillat über, so daß sich auf diese Weise eine annähernde quantitative Bestimmung des gelben Phosphors ermöglichen läßt (Hilger, Nattermann).

II. Nach Dusart und Blondlot: Durch Grünfärbung der Wasserstoffflamme. Um nach diesem Verfahren den Phosphor als solchen zum Nachweis zu bringen, wird nach Fresenius und Neubauer das zerkleinerte

Untersuchungsobjekt nach dem Ansäuern und Verdünnen mit Wasser in einen geräumigen Kolben *a*, der mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist, gebracht. In die eine Öffnung des Korkes ist eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Zuleitungsröhre, in die andere eine nur durch den Kork hindurchreichende Ableitungsröhre eingefügt. Die Zuleitungsröhre wird mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat *b*, die Ableitungsröhre mit zwei Kugelapparaten *c* (Liebigsche Kaliapparate), welche neutrale Silbernitratlösung von 3 Proz. enthalten, in Verbindung gebracht (Fig. 112). Ist die Luft aus dem Kolben und dem darin befindlichen flüssigen Untersuchungsobjekt durch das eingeleitete Kohlensäureanhydrid ausgetrieben, so erwärmt man denselben und setzt alsdann das Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid längere Zeit (zwei bis drei Stunden) fort, unter fortwährender Erwärmung im Wasserbade. Ist Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe unoxydiert und bewirkt in der vorgelegten Silberlösung eine Abscheidung von

Fig. 112.



schwarzem Phosphorsilber. Letzteres wird abfiltriert, ausgewaschen und in einen Wasserstoffentwickelungsapparat (*H*) gebracht, dessen ausströmendes zuvor durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetes Gas man an einer Platinspitze (Spitze des Lötrohres) entzündet. Die Gegenwart des Phosphors macht sich durch einen grünen Flammenkonus, namentlich wenn man die Wasserstoffflamme mit einer Porzellanschale niederdrückt, bemerkbar[1]). Dieser grüne Flammenkonus ist jedoch nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslicht deutlich sichtbar.

Zweckmäßig ist es hierbei, durch reinen Wasserstoff, den man in einem Kippschen Apparat entwickelt, erst die Luft aus dem Wasserstoffentwickelungsapparat (*H*) zu verdrängen. Der Kolben, welcher phosphorfreies Zink, etwas Wasser und das zu kennzeichnende Phosphorsilber enthält, ist zu diesem Zweck mit einem dreifach durchbohrten Stopfen zu verschließen, in dessen eine Öffnung das in das Wasser eintauchende Wasserstoffzuführungsrohr, in dessen andere Öffnung ein Sicherheitstrichter (zum späteren Ein-

[1]) Das zur Wasserstoffentwickelung benutzte Zink ist zuvor in gleicher Weise durch die Färbung der Flamme des daraus entwickelten und an einer Platinspitze entzündeten Wasserstoffs auf vollständige Abwesenheit von Phosphor zu prüfen. Die Beschaffung von absolut phosphorfreiem Zink ist häufig mit Schwierigkeiten verknüpft.

gießen der verdünnten Schwefelsäure) und in dessen dritte Öffnung das Gasentbindungsrohr eingepaßt ist. Durch diese Zufuhr von Wasserstoff wird es auch ermöglicht, eventuell die Wasserstoffflamme zu vergrößern. Nach Hilger und Nattermann kann man nach dem Verfahren von Dusart und Blondlot noch 0,000 000 06 g Phosphor nachweisen.

Kann in einem Untersuchungsobjekt durch die Vorproben, die Mitscherlichsche und die vorstehend beschriebene Dusart und Blondlotsche Prüfungsmethode in der Modifikation von Fresenius und Neubauer kein Phosphor nachgewiesen werden, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß unoxydierter Phosphor nicht in demselben vorhanden ist.

Wollte man, nachdem in vorstehender Weise die Abwesenheit von unoxydiertem Phosphor in dem Untersuchungsobjekt konstatiert ist, noch auf die Anwesenheit des nächsten Oxydationsproduktes desselben, der phosphorigen Säure, Rücksicht nehmen, so würde dies in folgender Weise auszuführen sein:

Der wässerige Auszug des ursprünglichen Untersuchungsobjektes oder der Rückstand, welcher nach dem Verfahren II. in dem Kolben *A* verblieben ist, wird in einen Wasserstoffentwickelungsapparat, in welchem sich aus reinem, phosphorfreiem Zink (vgl. die Anmerkung) und reiner verdünnter Schwefelsäure ein langsamer Gasstrom entwickelt, eingetragen. Das entweichende Wasserstoffgas, dem bei Anwesenheit von phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff beigemengt ist, wird, wie oben erörtert, in eine neutrale Auflösung von Silbernitrat geleitet und der eventuell entstehende schwarze Niederschlag, welcher einen Teil des Phosphors als Phosphorsilber enthält, nach dem Auswaschen nach der Methode von Dusart und Blondlot (siehe oben) geprüft. Hierbei gelingt es jedoch selbst bei tagelanger Einwirkung des Wasserstoffs im statu nascendi nur, $^{1}/_{10}$ bis $^{1}/_{5}$ des als phosphorige Säure vorhandenen Phosphors zu eliminieren. Nach Selmi sollen faulende phosphorhaltige tierische Substanzen (Gehirnsubstanz) unter obigen Bedingungen bisweilen mit Silbernitrat auch einen schwarzen Niederschlag liefern, der nach Dusart und Blondlot eine Grünfärbung der Wasserstoffflamme hervorruft. Es ist der Nachweis der phosphorigen Säure für die Darlegung einer Phosphorintoxikation daher nur von beschränkter Bedeutung.

Sollte es sich gleichzeitig um eine annähernd quantitative Bestimmung des Phosphors handeln, so erhitze man nach Fresenius und Neubauer eine abgewogene Durchschnittsprobe des zerkleinerten Untersuchungsobjektes im Kohlensäurestrom (vgl. oben), leite die entweichenden Dämpfe durch zwei miteinander in Verbindung stehende, mit neutraler Silbernitratlösung von 3 Proz. gefüllte Liebigsche Kugelapparate, sammle alsdann das nach mehrstündigem Hindurchleiten ausgeschiedene Phosphorsilber, wasche es aus, oxydiere es mit Königswasser und bestimme in der geklärten Flüssigkeit die gebildete Phosphorsäure mittels Magnesiamixtur (s. Phosphorsäurebestimmung). Hierbei ist jedoch zu beachten, daß sich in dem Filtrat von dem Phosphorsilber noch ein Teil des Phosphors als Silberphosphat in Lösung befindet. Man befreie dasselbe daher durch Salzsäure von Silber und verwende letzteres Filtrat mit zur Phosphorsäurebestimmung.

Auch durch Destillation einer abgewogenen Durchschnittsprobe des zerkleinerten Untersuchungsobjektes mit Wasserdampf in einer Kohlensäureatmosphäre nach Mitscherlich (s. S. 351) und darauf folgende Oxydation des Destillates mit Salpetersäure und Brom läßt sich der vorhandene Phosphor zu etwa [illegible]/10 in Phosphorsäure verwandeln.

Aus der Menge des zur Wägung gebrachten Magnesiumpyrophosphats ßt sich dann die Menge des Phosphors leicht berechnen:

$$Mg^2P^2O^7 : 2\,P = \text{gef. Menge } Mg^2P^2O^7 : x.$$
$$(222{,}8) \quad (62)$$

Als Gegenmittel bei Phosphorvergiftung wird empfohlen eine Mischung ıs 1 Tl. gebrannter Magnesia und 8 Tln. Chlorwasser, das Ganze verdünnt it luftfreiem Wasser. Auch Kupfersulfatlösung in kleinen Dosen, Kalium-rmanganatlösung (1 : 2000), sowie ozonisiertes Terpentinöl sollen sich als ntidote bewährt haben.

Phosphoröl, *Oleum phosphoratum*, ist nach der *Pharmac. germ., Ed. I* ne unter Luftabschluß und gelinder Erwärmung bereitete Lösung von 1 Tl. ıosphor in 80 Tln. Mandelöl. Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes hüttelt man nach J. Katz in einem Scheidetrichter 10 g Phosphoröl mit ccm Kupfernitratlösung von 5 Proz. kräftig bis zur Bildung einer beständigen hwarzen Emulsion. Hierauf fügt man 50 ccm Äther und in kleinen Por-›nen 10 ccm phosphorsäurefreier Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. ler so viel derselben zu, bis beim kräftigen Schütteln die Schwarzfärbung u^2P^2) vollständig verschwindet. Die wässerige Flüssigkeit, welche die durch ydation gebildete Phosphorsäure enthält, wird alsdann von der Äther-ung getrennt und letztere noch dreimal mit je 10 bis 20 ccm Wasser ausschüttelt. Hierauf werden die vereinigten Ausschüttelungen, nach Zusatz n wenig Salzsäure, auf 10 bis 20 ccm eingedampft, die Flüssigkeit von sgeschiedenen Fetttröpfchen abfiltriert, das Filtrat mit so viel Ammoniak-ıssigkeit versetzt, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder t, und schließlich die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt (siehe 367).

Soll der Phosphor, welcher bereits in oxydierter Form in dem Phos-ıoröl enthalten ist, berücksichtigt werden, so ist das Öl vor der Behandlung it Kupfernitrat mit Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, in einer ›hlensäureatmosphäre auszuschütteln, in dieser wässerigen Flüssigkeit der ıosphor mit Salpetersäure und Brom zu oxydieren und dann die Phosphor-ure zu bestimmen. Die hierbei gefundene Phosphormenge ist von der nach igen Angaben ermittelten abzuziehen.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Wasserstoff in drei Verhältnissen:

PH^3: gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P^2H^4: flüssiger Phosphorwasserstoff,
P^4H^2: fester Phosphorwasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff: PH^3, Phosphin. Um diese rbindung darzustellen, erhitzt man in einem Kolben oder einer Retorte ıosphor mit Kalilauge oder Kalkmilch, nachdem man zuvor die Luft aus m Apparate durch Einleiten von Wasserstoff entfernt hat (Gengembre 1783):

$$3\,KOH + 4\,P + 3\,H^2O = 3\,KH^2PO^2 + PH^3.$$

Das hierbei, neben unterphosphorigsaurem Kalium: KH^2PO^2, gebildete ıosphorwasserstoffgas entzündet sich infolge eines kleinen Gehaltes an ssigem, selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, sobald es an die Luft mmt, und zwar mit glänzendweißer Flamme, welche einen weißen, regel-ßigen Ring von Phosphorsäureanhydrid liefert. Durch starkes Abkühlen rliert das so dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, die dieselbe verursachende Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff:

P^2H^4, verdichtet wird. Auch durch Erhitzen von unterphosphoriger und phosphoriger Säure, sowie deren Salze, durch Eintragen von Phosphorcalcium in Salzsäure und durch Erhitzen von rotem Phosphor im Wasserstoffstrome läßt sich gasförmiger, selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bereiten.

Der Phosphorwasserstoff: PH^3, ist ein farbloses, unangenehm nach faulen Fischen riechendes, **giftiges** Gas, welches im reinen Zustande sich erst beim Erhitzen über 100° entzündet. Auf Metallsalzlösungen wirkt der Phosphorwasserstoff reduzierend ein. Bei — 90° C verflüssigt sich der Phosphorwasserstoff, um bei — 133,5° C kristallinisch zu erstarren. Der Phosphorwasserstoff hat schwach basische Eigenschaften, indem er sich mit Brom- und Jodwasserstoff zu kristallisierbaren, den Ammoniumverbindungen ähnlichen Stoffen, dem Phosphoniumbromid: PH^4Br, und Phosphoniumjodid: PH^4J, verbindet. Durch Behandlung mit Ätzalkalien liefern diese Verbindungen wieder reines Phosphorwasserstoffgas:

$$PH^4J + KOH = PH^3 + KJ + H^2O.$$

Flüssiger Phosphorwasserstoff: P^2H^4. Dieser unbeständige, leicht in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfallende Körper entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium: Ca^2P^2:

$$Ca^2P^2 + 4H^2O = 2Ca(OH)^2 + P^2H^4.$$

Farblose, lichtbrechende, selbstentzündliche Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,01, welche bei 57 bis 58° C siedet. Dieselbe scheidet sich auch ab beim Abkühlen des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Fester Phosphorwasserstoff: P^4H^2. Erhalten durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer, konzentrierter Salzsäure bei Abschluß der Luft. Gelbes, am Licht sich orange färbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich erst gegen 200° oder durch heftigen Schlag entzündet.

Halogenverbindungen des Phosphors.

Die Halogene vereinigen sich mit dem Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar teilweise unter Entwickelung von Licht und Wärme. Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen ist die dabei resultierende Verbindung eine verschiedene.

Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor: PCl^3, wird erhalten durch Überleiten von trockenem Chlor über zum Schmelzen erhitzten Phosphor, welcher sich in einer mit Kohlensäure gefüllten, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte befindet, und Rektifizieren der erhaltenen Flüssigkeit. Wasserhelle, stark rauchende, bei 78° siedende, bei — 112° C erstarrende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,616 bei 0°. Mit Wasser zerfällt es unter Bildung von phosphoriger Säure: H^3PO^3 (Gay-Lussac, Thénard):

$$PCl^3 + 3H^2O = 3HCl + H^3PO^3.$$

Phosphorpentachlorid: Fünffach-Chlorphosphor: PCl^5, bildet sich durch weitere Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid. Feste, weiße, an der Luft rauchende, kristallinische Masse, welche bei 100° sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, und sich bei weiterem Erhitzen, unter teilweiser Dissoziation in Phosphortrichlorid und Chlor, in Dampf verwandelt. Bei 336° ist die Dissoziation eine vollständige. An feuchter Luft, sowie bei der Destillation mit entwässerter Oxalsäure (2 Tle. PCl^5, 1 Tl. $C^2H^2O^4$) verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, eine farblose, bei 110° siedende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,689 bei 15° (Davy):

$$PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl.$$

In viel Wasser löst sich letztere Verbindung, ebenso wie das Phosphorpentachlorid, zu Phosphorsäure: H^3PO^4, auf:

$$PCl^5 + 4H^2O = H^3PO^4 + 5HCl$$
$$POCl^3 + 3H^2O = H^3PO^4 + 3HCl.$$

Die Bromverbindungen des Phosphors entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung, in den Eigenschaften und in der Darstellung.

Phosphortribromid: PBr^3 (Flüssigkeit, bei 175° siedend, 2,925 spezif. Gew.).

Phosphorpentabromid: PBr^5 (gelbe kristallinische Masse).

Phosphoroxybromid: $POBr^3$ (feste Masse, bei 195° siedend und bei 46° schmelzend).

Auch das Jod vereinigt sich direkt mit dem Phosphor (zuvor in Schwefelkohlenstoff gelöst) zu festen kristallinischen Massen:

Phosphordijodid: PJ^2 oder P^2J^4 (orangerote, bei 110° schmelzende Prismen).

Phosphortrijodid: PJ^3 (rote, bei 55° schmelzende, hygroskopische Kristalle).

Phosphorpentajodid: PJ^5 (karmoisinrote, bei 50° in PJ^3 und J^2 zerfallende Kristalle).

Das Fluor bildet ein gasförmiges Phosphortrifluorid: PF^3, und ein gasförmiges Phosphorpentafluorid: PF^5.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Sauerstoff bildet mit dem Phosphor mehrere Oxyde (Lavoisier) z. B.:

P^2O^3: Phosphorigsäureanhydrid oder Phosphortrioxyd,
P^2O^5: Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd.

Von Säuren des Phosphors sind bekannt:

H^3PO^2: Unterphosphorige Säure,
H^3PO^3: Phosphorige Säure,
H^3PO^4: Phosphorsäure,
$H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure,
HPO^3: Metaphosphorsäure,
$H^4P^2O^6$: Unterphosphorsäure.

Phosphorigsäureanhydrid, Phosphortrioxyd: P^2O^3 oder P^4O^6, wird erhalten durch Überleiten von trockener Luft über schwach erhitzten, überschüssigen Phosphor. Dasselbe bildet weiße, voluminöse, amorphe, stark giftig wirkende Flocken oder farblose Nadeln von knoblauchartigem Geruch, welche bei 22,5° C schmelzen und bei 173° C (in einer Atmosphäre von Stickstoff) sieden. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Phosphorsäureanhydrid. Im geschlossenen Rohre auf 400° erhitzt, zerfällt das Phosphorigsäureanhydrid in Phosphor und Phosphortetroxyd: P^2O^4, welches farblose, lichtbrechende Kristalle bildet (T. Thorpe). Im Sonnenlicht färbt P^2O^3 sich rot, unter Abscheidung von rotem Phosphor. In Wasser löst es sich unter Erwärmung und Abscheidung von rotgelbem, amorphem Phosphorsuboxyd: P^4O (vgl. S. 348) zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Auch Phosphorwasserstoff wird hierbei entwickelt.

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd: P^2O^5. Diese Verbindung entsteht durch Verbrennen von Phosphor in überschüssiger, trockener Luft oder im Sauerstoff. Das Anhydrid setzt sich dabei in lockeren, weißen, zum Teil amorphen, zum Teil kristallinischen Flocken am Boden und an den Wänden des betreffenden Gefäßes an; dasselbe muß mit möglichster Schnellig-

keit in vollkommen trockene Gefäße gebracht werden. Die reine Verbindung ist ohne Einwirkung auf trockenes Lackmuspapier. Sie ist äußerst hygroskopisch und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten verwendet. In Wasser löst sich das Phosphorsäureanhydrid mit zischendem Geräusch zu Metaphosphorsäure:

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Die von dem Phosphor sich ableitenden Säuren stehen ihrer Konstitution nach in naher Beziehung zueinander. Sie leiten sich am einfachsten von einer hypothetischen, bisher noch nicht dargestellten Verbindung H^3PO: $O=P\langle{}^{H}_{H}_{H}$, welche in ihrer Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid: $POCl^3$: $O=P\langle{}^{Cl}_{Cl}_{Cl}$, entspricht, ab. Denkt man sich in jener hypothetischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so gelangt man zu der einbasischen unterphosphorigen Säure; denkt man sich in gleicher Weise zwei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so ergibt sich die zweibasische phosphorige Säure, und schließlich durch Ersatz der vorhandenen drei Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, die dreibasische Phosphorsäure:

$O=P(H)(H)(H)$	$O=P(OH)(H)(H)$	$O=P(OH)(OH)(H)$	$O=P(OH)(OH)(OH)$
H^3PO	H^3PO^2	H^3PO^3	H^3PO^4
Hypothetisch	Unterphosphorige Säure Einbasisch	Phosphorige Säure Zweibasisch	Phosphorsäure Dreibasisch.

Von der dreibasischen Phosphorsäure leiten sich durch Austritt von Wasser die beiden anhydrischen Säuren $H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure, und HPO^3: Metaphosphorsäure, in einfachster Weise ab. Erhitzt man die Phosphorsäure auf 200 bis 300°, so tritt aus zwei Molekülen derselben, unter Bildung von vierbasischer Pyrophosphorsäure, ein Molekül Wasser aus:

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$$

$$O=P(OH)(OH)(OH) + (HO)(HO)(HO)P=O = H^2O + O=P(OH)(OH)-O-P(OH)(OH)=O$$

2 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Pyrophosphorsäure Vierbasisch.

Wird die Phosphorsäure bis zur schwachen Rotglut erhitzt, so entsteht die zweite anhydrische Säure, die einbasische Metaphosphorsäure: HPO^3, indem aus einem Molekül Phosphorsäure ein Molekül Wasser austritt:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$

$$O=P(OH)(OH)(OH) = H^2O + O=P{=O \atop -OH}$$

1 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Metaphosphorsäure Einbasisch.

Die vierbasische Unterphosphorsäure entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle Phosphorsäure und phosphoriger Säure unter Austritt eines Moleküls Wasser:

$$H^3PO^4 + H^3PO^3 = H^2O + H^4P^2O^6$$

$$O = P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \begin{matrix} HO \\ HO \\ H \end{matrix}\!\!>P = O = H^2O + O = P\begin{cases} OH \\ - \\ OH \end{cases}\!\cdot\!\begin{matrix} HO \\ - \\ HO \end{matrix}\!\!>P = O.$$

Die Basizität der Phosphorsäuren bemißt sich somit nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen; je nachdem sie ein-, zwei-, drei- oder viermal die Gruppe OH enthalten, fungieren dieselben als ein-, zwei-, drei- oder vierbasische Säuren.

Unterphosphorsäure: $H^4P^2O^6$. Diese Säure bildet sich neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft (vgl. S. 362). Aus dem dabei entstandenen sirupösen Säuregemisch läßt sich das Natriumsalz der Unterphosphorsäure: $Na^2H^2P^2O^6 + 6\,H^2O$, durch eine kalt gesättigte Lösung von Natriumacetat abscheiden (Th. Salzer). Unterphosphorsäure entsteht auch beim Kochen von Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat, sowie mit einer salpetersäurehaltigen Lösung von Silbernitrat. Auch bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure wird bei 0° neben Phosphorsäure Unterphosphorsäure gebildet. Die Unterphosphorsäure, dargestellt durch Zerlegung ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff oder ihres Baryumsalzes durch eine berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure und Konzentration der Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, ist eine farb- und geruchlose, stark saure, sirupartige Flüssigkeit, deren wässerige Lösung ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden kann. Die konzentrierte Säure zersetzt sich beim Erhitzen zu phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure. Die gleiche Zersetzung vollzieht sich bei längerer Aufbewahrung der Säure, sowie beim Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft. Mit Ammoniummolybdat und Salzsäure entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag; Ammoniummolybdat und Salpetersäure erzeugen jedoch in der Wärme den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat. Kaliumpermanganat führt die Unterphosphorsäure in neutraler oder in alkalischer Lösung in Pyrophosphorsäure bzw. Phosphorsäure über. Brom wirkt in der gleichen Weise oxydierend. In Silberlösung erzeugt die Säure einen weißen Niederschlag, welcher bei Kochhitze nicht geschwärzt wird. (Unterschied von unterphosphoriger, phosphoriger und Phosphorsäure.) Die Unterphosphorsäure ist eine vierbasische Säure, die sich mit 1 Mol. und mit 2 Mol. Wasser zu kristallisierbaren Hydraten verbindet.

Unterphosphorige Säure: H^3PO^2. Die wässerige Lösung dieser Säure entsteht durch Zerlegung von unterphosphorigsaurem Baryum, welches beim Erhitzen von Phosphor mit Barythydratlösung gebildet wird, durch verdünnte Schwefelsäure. Durch vorsichtiges Eindampfen der wässerigen Lösung in einer Platinschale, wobei man die Temperatur, ohne daß die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erst bei 110° erhält, sie dann allmählich auf 130° steigert, und schließliches Abkühlen der erkalteten Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß unter 0° läßt sich die unterphosphorige Säure wasserfrei in großen, bei 17,4° schmelzenden, weißen Kristallblättern erhalten (Thomsen). Stärker erhitzt, zerfällt die unterphosphorige Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2\,H^3PO^2 = H^3PO^4 + PH^3.$$

Die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, infolgedessen scheidet sie aus vielen Metallsalzlösungen, z. B. Gold- und Silberlösungen, Metall ab, indem sie sich dabei in Phosphorsäure verwandelt.

Obschon die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, ist sie doch nur eine einbasische Säure, da, wie oben erörtert, in derselben nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Ihre Salze werden Hypophosphite genannt. Dieselben sind sämtlich in Wasser löslich; zum Teil sind sie gut kristallisierbar. Sie werden dargestellt durch Kochen von Phosphor mit starken Basen [KOH, NaOH, $Ba(OH)^2$, $Ca(OH)^2$] oder durch Neutralisation der Säure selbst. Im trockenen Zustande sind die Hypophosphite an der Luft unveränderlich, auch ihre Lösungen lassen sich bei Luftabschluß ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen, dagegen nehmen sie bei Luftzutritt Sauerstoff auf und verwandeln sich allmählich in phosphorsaure Salze. Durch lösliche Calcium-, Baryum- und Bleisalze werden die Salze der unterphosphorigen Säure nicht gefällt. (Unterschied von den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen.) Durch starkes Erhitzen werden sie, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Phosphaten, zersetzt. Die Hypophosphite wirken ebenfalls stark reduzierend.

Phosphorige Säure: H^3PO^3. Die phosphorige Säure entsteht durch Lösen ihres Anhydrids in Wasser, sowie neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Am reinsten wird sie erhalten durch Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser (Davy):

$$PCl^3 + 3H^2O = 3HCl + H^3PO^3.$$

Hierzu ist es nicht notwendig, das reine Phosphortrichlorid darzustellen, sondern es genügt, Chlor so lange auf geschmolzenen Phosphor, der mit Wasser bedeckt ist, zu leiten, bis derselbe nahezu gelöst ist.

Dampft man eine solche Lösung ein und steigert zuletzt die Temperatur auf 180°, so bleibt eine dickflüssige Masse zurück, welche allmählich zu Kristallen erstarrt, die bei 70° schmelzen. Über 180° erhitzt, zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$4H^3PO^3 = 3H^3PO^4 + PH^3.$$

Die Kristalle der phosphorigen Säure lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren, allmählich Sauerstoff absorbierenden Flüssigkeit. Schneller als durch die direkte Einwirkung des Sauerstoffs wird die phosphorige Säure durch die Halogene, durch Salpetersäure und durch andere Oxydationsmittel in Phosphorsäure verwandelt. Die phosphorige Säure ist ebenso wie die unterphosphorige Säure ein kräftiges Reduktionsmittel; sie scheidet daher, ebenso wie ihre Salze, aus Lösungen von Silbernitrat, Mercuronitrat und Goldchlorid die betreffenden Metalle beim Erwärmen ab. Quecksilberchloridlösung wird zu Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, reduziert:

$$2HgCl^2 + H^3PO^3 + H^2O = Hg^2Cl^2 + 2HCl + H^3PO^4.$$

Das Verhalten der phosphorigen Säure zu Quecksilberchlorid und zu Silbernitrat dient zu ihrer Erkennung.

Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, da von den darin vorhandenen drei Atomen Wasserstoff sich nur zwei leicht durch Metall ersetzen lassen, ein Verhalten, welches in der Formel $O = PH(OH)^2$, die zwei Hydroxylgruppen enthält, eine Erklärung findet. Das dritte Wasserstoffatom ist nur sehr schwierig durch Metall zu ersetzen, dagegen ist es gelungen, in der phosphorigen Säure drei Atome Wasserstoff gegen organische Radikale, z. B. Äthyl: C^2H^5, auszutauschen, so daß die Möglichkeit einer Dreibasizität,

welche eine Stütze in der Bildungsweise der freien Säure aus Phosphortrichlorid finden würde, nicht ausgeschlossen ist. Die Dreibasizität der phosphorigen Säure, welche sich besonders in den ätherartigen Verbindungen derselben dokumentiert, würde auch in der Annahme der Existenz einer mit obiger zweibasischen Säure isomeren dreibasischen Säure: $P(OH)^3$, eine einfache Erklärung finden. Die Salze der phosphorigen Säure würden sich dann von der zweibasischen, die Äther dagegen von der dreibasischen Säure ableiten.

Die Salze der phosphorigen Säure werden Phosphite genannt. Von denselben sind die Alkalisalze in Wasser leicht löslich, alle anderen schwer löslich. Erhitzt, gehen die Phosphite unter Wasserstoffentwickelung in pyrophosphorsaures Salz über, einzelne unter gleichzeitiger Bildung von Phosphormetall und Phosphorwasserstoff.

Phosphorsäure: H^3PO^4.

Molekulargewicht 98 (*97.4 H = 1; 98,024 O = 16*).

(In 100 Tln., **P**: 31,63; **O**: 65,30; **H**: 3,07) oder (P^2O^5: 72,43; H^2O: 27,57).

Syn.: *Acidum phosphoricum*, dreibasische Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure.

Geschichtliches. Das Verdienst der Entdeckung der Phosphorsäure und der ersten Bestimmung ihrer Eigenschaften gebührt **Marggraf**: 1746. **Graham** lehrte 1833 gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bezüglich ihrer Basizität und Konstitution voneinander unterscheiden.

Vorkommen. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher nicht aufgefunden, dagegen kommen die phosphorsauren Salze, wie bereits unter Phosphor erörtert ist, sehr verbreitet im Mineralreich, sowie im Tier- und Pflanzenreich vor.

Bildung. Die Phosphorsäure bildet sich allmählich beim Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, und zwar aus der zunächst entstandenen Metaphosphorsäure (s. S. 358); sie entsteht ferner bei der Zersetzung von Phosphorpentachlorid und von Phosphoroxychlorid durch Wasser (s. S. 357), sowie bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft und durch Salpetersäure. Je nach dem Material, aus welchem die Phosphorsäure in praxi bereitet wird, unterscheidet man im Handel Phosphorsäure, aus Knochen dargestellt: *Acidum phosphoricum ex ossibus*, und Phosphorsäure, durch Oxydation von Phosphor gewonnen: *Acidum phosphoricum e phosphoro.*

I. *Acidum phosphoricum ex ossibus.* Behufs Gewinnung der Phosphorsäure aus den Knochen digeriert man nach Liebig 3 Tle. gepulverter Knochenasche mit einem Gemisch aus 3 Tln. arsenfreier englischer Schwefelsäure und 10 Tln. Wasser einige Tage lang unter Anwendung von Wärme. Das in den Knochen enthaltene neutrale Calcium- und Magnesiumphosphat wird durch die Schwefelsäure im wesentlichen in freie Phosphorsäure und Calcium- und Magnesiumsulfat zerlegt:

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{Ca^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2\,H^3PO^4} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{3\,CaSO^4}$$

$$Mg^3(PO^4)^2 + 3\,H^2SO^4 = 2\,H^3PO^4 + 3\,MgSO^4$$

Magnesiumphosphat Schwefelsäure Phosphorsäure Magnesiumsulfat.

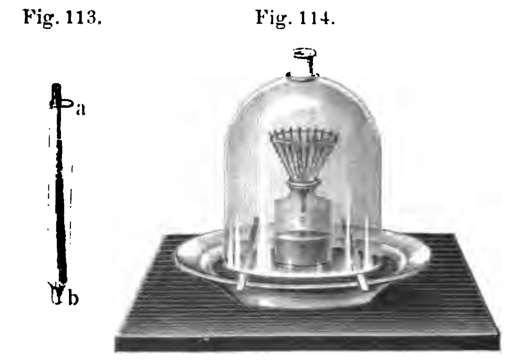
Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat durch Filtration getrennte Lösung wird zunächst stark eingedampft, dann noch mit etwas Schwefelsäure versetzt, um den als saures Calciumphosphat gelöst gebliebenen Kalk als Calciumsulfat abzuscheiden, die Säure hierauf durch Abgießen von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennt und nach weiterem Eindampfen schließlich längere Zeit zur Verjagung der freien Schwefelsäure auf etwa 300° erhitzt. Der Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die geklärte Flüssigkeit filtriert und endlich zur gewünschten Konzentration eingedampft.

Die auf obige Weise erzielte Phosphorsäure enthält stets kleinere oder größere Mengen von saurem Calcium- und Magnesiumphosphat und von Calcium- und Magnesiumsulfat, Verunreinigungen, welche sowohl auf Zusatz von Alkohol, als auch durch Neutralisation mit Ammoniak abgeschieden werden. Man hat versucht, die Säure von diesen Beimengungen durch Mischen mit Alkohol zu befreien, ohne jedoch dadurch ein reines Präparat zu erzielen. Auch durch Überführung der Phosphorsäure der in Salpetersäure gelösten Knochenasche in Bleiphosphat, durch Fällung mit Bleiacetat und Zerlegung des gut ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure hat man versucht, Phosphorsäure aus Knochen zu bereiten.

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure findet nur für technische Zwecke und zur Darstellung von Natriumphosphat Verwendung.

II. *Acidum phosphoricum e phosphoro seu officinale.* a) **Durch Zerfließenlassen von Phosphor an feuchter Luft** (*Acidum phosphoricum per deliquium s. phosphaticum*). Um Phosphorsäure auf diese zwar langwierige, aber gefahrlose Weise (**Pelletier**) zu bereiten, bringt man die Phosphorstangen in eine Anzahl unten verengter Glasröhren *ab* (Fig. 113), legt letztere in einen Glastrichter, welcher auf einer etwas Wasser enthaltenden Flasche steht, setzt in die Mitte derselben einen Porzellantiegel mit Wasser und bedeckt das Ganze mit einer tubulierten, nur lose verschlossenen, nach unten offenen Glocke (Fig. 114). Das durch die langsame Oxydation des Phosphors gebildete Gemisch aus phosphoriger Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure tropft in dem Maße, wie die Phosphorstangen allmählich verschwinden, in die untergestellte Flasche ab. An Stelle dieses leicht zu konstruierenden Apparates kann man sich auch folgender Vorrichtung bedienen: Die zu oxydierenden Phosphorstangen werden in einer geräumigen Porzellanschale mit flachem Boden oder in einer irdenen Schüssel auf feuchtes, zerstoßenes Glas, jedoch so, daß dieselben einander nicht berühren, gelegt, und das Ganze wird mit einer Glasplatte bedeckt, an einen feuchten, kühlen Ort bis zum Verschwinden der Phosphorstangen gestellt. Das zerstoßene

Fig. 113. Fig. 114.



Glas ist schließlich mit Wasser zu extrahieren. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene, aus einem Gemisch von Unterphosphorsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehende Säure ist behufs Überführung in Phosphorsäure direkt, oder nachdem sie bei letzterer Bereitung zuvor durch Eindampfen konzentriert worden ist, mit etwas Salpetersäure in einer Porzellanschale zu kochen:

$$3H^3PO^3 + 2HNO^3 = 3H^3PO^4 + H^2O + 2NO.$$

Über die Erkennung der vollständigen Überführung der Säure in Phosphorsäure, sowie über die weitere Behandlung siehe unter b).

b) Durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure (Scheele, Lavoisier u. a.). Zur Bereitung der offizinellen Phosphorsäure bringt man in einen langhalsigen, mit flachem Boden versehenen Kolben 12 Tle. Salpetersäure von 30 Proz. HNO^3 und einen Teil gewöhnlichen, mit destilliertem Wasser abgespülten Phosphors. Man setzt alsdann den Kolben, bedeckt mit einem Trichter, auf ein Wasserbad und erwärmt. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 80 bis 90° gestiegen ist, tritt allmählich eine Reaktion zwischen dem Phosphor und der Salpetersäure ein, indem sich ersterer auf Kosten der Salpetersäure, welche dabei zu Stickoxyd: NO, reduziert wird, zu phosphoriger Säure: H^3PO^3, und Phosphorsäure: H^3PO^4, oxydiert.

Ist die angewendete Salpetersäure sehr konzentriert (50 bis 65 Proz. HNO^3), so wird nur Stickoxyd und Phosphorsäure gebildet:

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O = 3H^3PO^4 + 5NO.$$

Die Anwendung von derartig konzentrierter Salpetersäure ist jedoch für die Darstellung der Phosphorsäure nicht zu empfehlen, da die Reaktion mit solcher Heftigkeit verläuft, daß nicht selten Entzündung des Phosphors, ja sogar Explosion, eintritt.

Hat die angewendete Salpetersäure dagegen nur obige Konzentration (30 Proz. HNO^3), so wird der Phosphor bei Anwendung von je 50 g bei genügender Vorsicht ohne Gefahr allmählich oxydiert, und zwar entsteht neben Phosphorsäure stets phosphorige Säure: H^3PO^3, und neben Stickoxyd: NO, auch Stickstoffdioxyd: NO^2,

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O = 2H^3PO^4 + H^3PO^3 + 4NO + NO^2.$$

Bei letzterer Bereitungsweise füllt sich der Kolben zunächst mit rötlichgelben Dämpfen, da ein Teil des Stickoxyds durch den vorhandenen Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd oxydiert wird, dieselben werden jedoch bald durch einen gelblichweißen, aus einem Gemisch von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und phosphoriger Säure bestehenden Dampf verdrängt. Sollte infolge zu starker Erwärmung die Einwirkung eine zu heftige werden, so nimmt man den Kolben einige Zeit von dem Wasserbade ab. Zur besseren Verteilung des geschmolzenen Phosphors ist es zweckmäßig, in den Kolben eine Schicht grob gestoßenen, mit Königswasser ausgekochten und alsdann gut ausgewaschenen Glases oder Asbestes zu bringen. An Stelle des Kolbens läßt sich auch eine geräumige Retorte mit Vorlage anwenden, wobei man die überdestillierende Salpetersäure von Zeit zu Zeit zurückgießen kann.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor läßt sich noch weiter wesentlich beschleunigen, wenn man, sobald die Reaktion eingetreten ist, der Mischung eine sehr geringe Menge Jod (etwa 0,2 g Jod auf 50 g Phosphor) zufügt (Ziegler). Hierdurch wird der angewendete Phosphor zum Teil in fein verteilten und daher leicht oxydierbaren roten Phosphor, zum Teil in Phosphortrijodid: PJ^3, verwandelt, welches durch das vorhandene Wasser jedoch sofort zu phosphoriger Säure: H^3PO^3, und Jod-

wasserstoff: HJ, zersetzt wird. Die Salpetersäure oxydiert alsdann die phosphorige Säure zu Phosphorsäure, während sie den Jodwasserstoff, unter Abscheidung von Jod, zerlegt, welches dann von neuem in obiger Weise auf den noch unverändert gebliebenen Phosphor einwirkt:

$$P + J^3 = PJ^3$$
$$PJ^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3HJ$$
$$H^3PO^3 + 3HJ + 5HNO^3 = H^3PO^4 + 3J + 5NO^2 + 4H^2O.$$

Nach Zusatz des Jods ist der Kolben zunächst von dem Wasserbade abzunehmen und erst nach dem Nachlassen der lebhaften Reaktion von neuem zu erwärmen.

Die geringe Jodmenge, welche hierbei nur zur Anwendung gelangt, wird bei der Entfernung der überschüssigen Salpetersäure vollständig wieder verflüchtigt.

Ist der Phosphor gelöst, so läßt man erkalten, gießt die saure Flüssigkeit in eine Porzellanschale mit echter, unversehrter Feldspatglasur und dampft sie auf dem Sandbade an einem gut ventilierten Orte ein. Sobald die Flüssigkeit eine genügende Konzentration erlangt hat, wirkt die durch das Eindampfen konzentrierter gewordene Salpetersäure unter Entwickelung roter Dämpfe oxydierend auf die noch vorhandene phosphorige Säure ein. Sollte die in der Flüssigkeit vorhandene Salpetersäure zur Umwandlung der phosphorigen Säure nicht ausreichen, so fügt man zu der eingedampften Säure von Zeit zu Zeit eine kleine Menge Salpetersäure, bis eine Reaktion auf phosphorige Säure nicht mehr eintritt. Um letzteres zu konstatieren, nimmt man einige Tropfen mit einem Glasstabe aus der Schale heraus, verdünnt mit etwas Wasser, teilt in drei Teile und versetzt den einen mit etwas Silbernitratlösung, den anderen mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung und den dritten Teil mit einigen Tropfen sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung (1:1000). Erwärmt man alsdann diese Flüssigkeiten gelinde, so darf sich im ersteren Falle keine Schwärzung — Abscheidung von Silber —, in dem anderen keine weißliche Trübung — Abscheidung von Quecksilberchlorür — und in dem letzteren keine Entfärbung bemerkbar machen (vgl. S. 376). Ist die Phosphorsäure von phosphoriger Säure befreit, so ist zunächst die Salpetersäure durch weiteres Erhitzen zu entfernen. Dieser Punkt läßt sich einesteils daran erkennen, daß die erhitzte Flüssigkeit beim Umrühren keine orangefarbenen Dämpfe mehr exhaliert, anderenteils, und zwar empfindlicher in der Weise, daß man einige Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, diese Lösung mit einem gleichen Volum konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt und die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet. Es mache sich hierbei, auch bei längerem Stehen, keine braune Zone bemerkbar, anderenfalls ist noch Salpetersäure vorhanden und das Erhitzen weiter fortzusetzen.

Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit, welche durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure erhalten wird, beobachtet man bisweilen, infolge mangelnder Salpetersäure, eine Schwärzung. Dieselbe rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch Einwirkung der vorhandenen phosphorigen Säure auf die aus dem Arsen des Phosphors gebildete Arsensäure: H^3AsO^4, entstanden ist:

$$2H^3AsO^4 + 5H^3PO^3 = 5H^3PO^4 + 2As + 3H^2O.$$

Unter Umständen kann sogar bei dem Eindampfen, bei Mangel an Salpetersäure, eine Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, infolge der Zersetzung der phosphorigen Säure, eintreten:

$$4H^3PO^3 = PH^3 + 3H^3PO^4.$$

Die von phosphoriger Säure und Salpetersäure freie Phosphorsäure ist noch von Arsen, welches dem käuflichen Phosphor stets beigemengt ist und infolge der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure in lösliche Arsensäure: H^3AsO^4, übergeführt wird, zu befreien. Zu diesem Behufe ist die eingedampfte Säure mit der fünffachen Menge destillierten Wassers zu verdünnen, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen und 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte (30 bis 40°) beiseite zu stellen. Das abgeschiedene Schwefelarsen: As^2S^3,

$$2H^3AsO^4 + 5H^2S = As^2S^3 + 2S + 8H^2O$$

wird durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit, nachdem man sich in einer Probe derselben von der vollständigen Ausfällung des Arsens durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erwärmen überzeugt hat, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs im Wasserbade eingedampft, um schließlich nach dem Erkalten durch Verdünnung mit Wasser auf das gewünschte spezifische Gewicht gebracht zu werden.

1 Tl. Phosphor müßte theoretisch 12,64 Tle. 25 Proz. H^3PO^4 enthaltender Säure liefern, die praktische Ausbeute übersteigt jedoch kaum 10 bis 11 Tle., da der Phosphor nie vollkommen rein ist und stets etwas an phosphoriger Säure durch Verdampfung verloren geht:

$$\underset{31}{P} : \underset{98}{H^3PO^4} = 1 : x; \quad x = 3,16$$

$$25 : 100 = 3,16 : x; \quad x = 12,64.$$

Um aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Lösung von Phosphorsäure die reine Säure zu erhalten, dampfe man dieselbe bis zum Sirup (spezif. Gew. 1,75) ein und überlasse letzteren im Exsikkator so lange sich selbst, bis er zu einer kristallinischen Masse erstarrt ist. Fügt man zu der frisch bereiteten sirupdicken Phosphorsäure eine geringe Menge kristallisierter Säure, so beginnt die Kristallisation augenblicklich und schreitet dann rasch durch die ganze Masse fort.

Eigenschaften. Die Phosphorsäure bildet im reinen, wasserfreien Zustande durchsichtige, dem rhombischen System angehörende Kristalle, welche bei 38,6° schmelzen. An feuchter Luft zerfließen dieselben rasch zu einer farblosen sirupartigen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Auch in Alkohol lösen sich die Kristalle mit Leichtigkeit. Über 200° erhitzt, verwandelt sich die Phosphorsäure unter Wasserabgabe in Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$,

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7,$$

letztere liefert unter weiterem Verlust von Wasser beim schwachen Glühen Metaphosphorsäure: HPO^3, welche beim intensiven Glühen sich langsam verflüchtigt:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind, die übrigen Salze derselben sind meistens schwer oder unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Salz- und Salpetersäure. Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate genannt. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem in ihr ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt

sind. Ist nur ein Atom Wasserstoff durch Metall vertreten, so bezeichnet man ein solches Salz als ein primäres oder einbasisches oder zweifach saures (I), sind zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so heißt dasselbe ein sekundäres oder zweibasisches oder einfach saures (II), und sind schließlich alle drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so nennt man dasselbe ein tertiäres oder dreibasisches oder neutrales Salz (III), z. B.:

	I.	II.	III.
$O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases}$
Phosphorsäure			

In ähnlicher Weise leiten sich die Salze zweiwertiger Elemente von 2 Mol. Phosphorsäure ab; z. B.:

$O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ $O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}>Ca$ $O=P\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}>Ca$ $O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}>Ca$	$O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}>Ca$ $>Ca$ $O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}>Ca$
2 Mol. Phosphorsäure	Saures oder einbasisches Calciumphosphat	Zweibasisches oder sekundäres Calciumphosphat	Neutrales oder dreibasisches Calciumphosphat.

Die in Wasser löslichen dreibasischen Phosphate reagieren stark alkalisch, die zweibasischen sehr schwach alkalisch, die einbasischen dagegen stark sauer (s. dort und S. 377). Die neutralen oder dreibasischen Phosphate werden beim Glühen nicht verändert; die sekundären oder zweibasischen werden, wenn die Base eine nicht flüchtige ist, durch Glühen unter Wasserabgabe in Pyrophosphate, die primären oder einbasischen in Metaphosphate verwandelt:

$$2\,Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7$$
Zweibas. Natriumphosphat — Natriumpyrophosphat

$$NaH^2PO^4 = H^2O + NaPO^3$$
Einbas. Natriumphosphat — Natriummetaphosphat.

Über die Darstellung der Phosphate, sowie der Pyro- und Metaphosphate siehe diese selbst.

Erkennung. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der freien Phosphorsäure, sowie aus den neutralen Lösungen der in Wasser löslichen Phosphate fällt Silbernitrat gelbes Silberphosphat: Ag^3PO^4, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; Eisenchlorid fällt gelblichweißes Ferriphosphat: $FePO^4$, löslich in Salzsäure, ebenso in überschüssigem Eisenchlorid, unlöslich dagegen in Essigsäure; Blei-, Calcium-, Baryumsalze, sowie überhaupt alle neutralen Salze, mit Ausnahme der der Alkalimetalle, geben mit neutralen Phosphaten Niederschläge, welche in Mineralsäuren löslich sind.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der wasserlöslichen Phosphate gegen ein Gemisch von Magnesiumsulfat, Chlorammonium

von Phosphorsäure enthaltende, mit Salpetersäure angesäuerte ;keit mit einem großen Überschuß von Ammoniummolybdat-zusammen, so entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, er sogleich oder nach einiger Zeit, ein gelber, körnig kristalli- Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat: $[(NH^4)^3PO^4$ $MoO^3 + 6 H^2O]$, nach Rammelsberg; $[(NH^4)^3PO^4 + 12 MoO^3$ $^2O]$ nach Hundeshagen u. a., bei Gegenwart überschüssiger länlösung unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich n in Ammoniak. Diese Reaktion empfiehlt sich zur Erkennung leiner Mengen von Phosphorsäure, namentlich in Gesteinen usw. säure ist jedoch zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, allerdings erst beim Erwärmen der Mischung auf 50 bis 60° C, er Phosphorsäure sehr ähnliche Reaktion liefert. Eiweißlösung urch freie Phosphorsäure nicht koaguliert.

uantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Gewichtsanalytisch. Ist die Phosphorsäure im freien Zustande ein Alkali gebunden vorhanden, so scheidet man dieselbe behufs ativer Bestimmung am geeignetsten als Ammonium-Magnesiumphosphat bringt sie als Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$, zur Wägung. Zu Behufe wird die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung des orsauren Salzes unter Umrühren mit einem genügenden Quantum zu haltender Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 etwa 10 ccm Magnesia- allmählich versetzt, hierauf noch ein Drittel des Gesamtvolums issigkeit an 10 Proz. NH^3 enthaltendem Salmiakgeist zugefügt und schung drei bis vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur beiseite . Der entstandene Niederschlag ist alsdann auf einem Filter zu n und mit einem Gemisch aus 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Ammoniak-eit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte

140 Tle. Chlorammonium,
700 „ 10proz. Salmiakgeist,
1500 „ Wasser.

Nachdem die Lösung einige Tage gestanden hat, wird sie filtriert.

Die Berechnung der gefundenen Menge Magnesiumpyrophosphat auf Phosphorsäure geschieht nach dem Ansatze:

$$Mg^2P^2O^7 : P^2O^5 = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x.$$
$$(222{,}8) \quad (142)$$

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, löst man dieselben in verdünnter Salpetersäure, fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdatlösung, löst dann den gut ausgewaschenen Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat in Ammoniak und fällt schließlich die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur.

Die Lösung des Ammoniummolybdats bereitet man durch Auflösen von 150 g käuflichen, zerriebenen Ammoniummolybdats in 300 g Wasser und sehr wenig Ammoniak, Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 1 Liter und Eingießen dieser Flüssigkeit unter Umrühren in 1 Liter Salpetersäure[1]) vom spezif. Gew. 1,20 (Lösung A.). Häufig fügt man obiger Lösung von 150 g Ammoniummolybdat in 300 g Wasser und wenig Ammoniak zur Beschleunigung der Reaktion noch 400 g Ammoniumnitrat zu, verdünnt dann zu 1 Liter und gießt diese Flüssigkeit hierauf in 1 Liter Salpetersäure von 1,20 spezif. Gew. (Lösung B.). Die Mischungen bleiben 24 Stunden bei 35° stehen und werden alsdann filtriert.

Die weitere Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Die salpetersaure[2]) Lösung des zu bestimmenden Phosphats wird mit einem Überschuß obiger Lösung versetzt — auf 0,1 g P^2O^5 100 ccm der Molybdänlösung A.[3]) —, vier Stunden bei 50° digeriert, der gelbe Niederschlag nach dreistündigem Erkalten abfiltriert und mit einem Gemisch aus 1 Tle. obiger Molybdänlösung und 3 Tln. Wasser ausgewaschen. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter in wenig warmer Ammoniakflüssigkeit (1 : 3 verdünnt) gelöst, das Filter mit Wasser nachgewaschen, die klare (anderenfalls nochmals filtrierte) Lösung annähernd mit Salzsäure neutralisiert, alsdann unter Umrühren durch allmähliches Eintröpfeln mit einem genügenden Quantum Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 10 ccm obiger Mischung) und schließlich mit $^1/_3$ Volum Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. versetzt. Das gefällte Ammonium-Magnesiumphosphat ist, wie oben beschrieben, als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung und zur Berechnung zu bringen. Es wird sich jedoch empfehlen, das Magnesiumpyrophosphat schließlich zur Entfernung von Spuren mitgefällter Molybdänsäure im Gebläse oder im Hempelschen Glühofen (siehe dort) zu glühen.

In den Calciumphosphaten läßt sich die Phosphorsäure auch ohne Anwendung von Ammoniummolybdatlösung bestimmen, indem man das

---

[1]) Nicht umgekehrt.

[2]) Salzsäure enthaltende Lösung ist wegen der leicht eintretenden Chlorentwickelung nicht verwendbar. Derartige Lösungen sind durch zwei- bis dreimaliges Eindampfen mit Salpetersäure zur Trockne (auf dem Wasserbade) zuvor von Salzsäure zu befreien.

[3]) Fügt man der mit der Molybdänlösung A. versetzten Phosphatlösung so viel Ammoniumnitrat hinzu, daß die Mischung 15 Proz. von letzterem Salze enthält, so genügt schon etwa die Hälfte der sonst zur Ausfällung nötigen Molybdänlösung, das gleiche ist direkt der Fall bei Anwendung der $NH^4.NO^3$ haltigen Molybdänlösung B.

Calcium zunächst in essigsaurer Lösung durch Oxalsäure als Calciumoxalat abscheidet und alsdann in dem Filtrate die Phosphorsäure, nach dem Übersättigen mit Ammoniak, mit Magnesiamixtur bestimmt. Zu diesem Zwecke löst man das Calciumphosphat in wenig Salzsäure, fügt der mit Wasser verdünnten Lösung eine zur Abscheidung des Calciums genügende Menge Oxalsäurelösung (auf 1 Tl. Calciumphosphat etwa 1,2 Tle. Oxalsäure) zu, alsdann macht man die Mischung mit Ammoniak schwach alkalisch und unmittelbar darauf mit Essigsäure wieder sauer, um schließlich das Ganze unter häufigem Umrühren so lange auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis das Calciumoxalat kristallinische Beschaffenheit angenommen hat. Nach dem Absetzen werde das Calciumoxalat gesammelt, ausgewaschen und dann in dem nötigenfalls etwas eingedampften Filtrat, nach dem Übersättigen mit Ammoniak, die Phosphorsäure mittels Magnesiamixtur, wie oben erörtert ist, abgeschieden. Über die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode s. S. 373.

b) Maßanalytisch. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure, welche zur Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes im Harn (siehe II. organischen Teil) dient und früher in ausgedehntem Maße auch zur Wertschätzung der sogenannten Superphosphate Verwendung fand, beruht auf der Abscheidung der Phosphorsäure in essigsaurer Lösung durch Uranylnitrat oder Uranylacetat in der Kochhitze. Zur Markierung des zur Fällung erforderlichen Quantums an Uranlösung dient das gelbe Blutlaugensalz, welches den kleinsten Überschuß daran durch eine bräunliche Färbung anzeigt. Das in den Superphosphaten enthaltene lösliche saure Calciumphosphat: $CaH^4P^2O^8$, setzt sich unter diesen Bedingungen in nachstehender Weise um (Fresenius, Neubauer, Luck):

$$CaH^4(PO^4)^2 + 2[(UrO^2)(NO^3)^2] = 2[(UrO^2)HPO^4] + 2HNO^3 + Ca(NO^3)^2.$$

Die Wirkung des gelben Blutlaugensalzes beruht auf folgender Gleichung:

$$2[(UrO^2)(NO^3)^2] + K^4Fe(CN)^6 = (UrO^2)^2Fe(CN)^6 + 4KNO^3.$$

An Lösungen sind zu dieser Bestimmung erforderlich:

1. Eine Lösung von 35 bis 37 g salpetersauren oder essigsauren Urans (ungefähr gewogen) auf 1 Liter Wasser. Benutzt man salpetersaures Uran, so fügt man der Flüssigkeit noch 3 bis 4 g Natriumacetat zu, um die freie Salpetersäure zu binden. Hat man essigsaures Uran angewandt, so fügt man noch 4 bis 7 g *Acetum concentratum* der Lösung zu, um die Haltbarkeit derselben zu erhöhen. Die so bereiteten Lösungen sind, ehe man zur Filtration und Titerstellung schreitet, einige Tage der Ruhe zu überlassen.

2. Eine Lösung von 100 g Natriumacetat[1]) in 100 g *Acetum concentratum* (beides ungefähr gewogen) und Wasser qu. s. zu 1 Liter.

3. Zur Titerstellung der Uranlösung ist je nach der Verwendung derselben eine Lösung von Natriumphosphat oder Phosphorsalz (für Harn) oder eine Lösung von neutralem Calciumphosphat in verdünnter Salpetersäure von genau bekanntem Gehalt (für Superphosphat) erforderlich. Die Titerstellung der Uranlösung geschieht behufs Titration von Superphosphaten nicht gegen Natriumphosphat, sondern zur Erzielung genauer Resultate gegen saures Calciumphosphat, unter Verhältnissen, die denen, welche in den Superphosphatlösungen obwalten, möglichst entsprechen. Eine derartige

---

[1]) Nach den Vereinbarungen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen (1881) soll Ammoniumacetat (100 g) an Stelle von Natriumacetat Verwendung finden.

Lösung von Calciumphosphat ist zu bereiten durch Auflösen von etwa 5,5 g bei 100° getrockneten chemisch reinen neutralen Calciumphosphats: $Ca^3(PO^4)^2$, in wenig Salpetersäure und Wasser qu. s. zu 1 Liter. Das hierzu erforderliche Calciumphosphat bereitet man sich am besten selbst durch Fällung einer stark ammoniakalischen Calciumnitratlösung durch Natriumphosphat und anhaltendes Auswaschen des Niederschlages. Der Gehalt einer derartigen Lösung an P^2O^5 wird bestimmt, indem man 50 ccm davon in einem gewogenen Platinschälchen oder Platintiegel zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Ammoniak durchfeuchtet, nochmals eindampft, ihn hierauf glüht, wägt und daraus die Menge der Phosphorsäure berechnet, $Ca^3(PO^4)^2 : P^2O^5$.

Behufs Titerstellung der Uranlösung kann anstatt jener Lösung von Calciumphosphat in Salpetersäure auch die Lösung eines Superphosphats in Wasser Verwendung finden. Zu diesem Behufe zieht man 20 g eines etwa $12\frac{1}{2}$prozentigen Superphosphats unter Zusatz von 20 g Natriumacetat und 20 g *Acetum concentratum* mit 1 Liter Wasser aus, filtriert den Auszug nach einiger Zeit und bestimmt in 50 ccm dieser zur Titerstellung aufzubewahrenden Lösung mittels Ammoniummolybdat (s. oben) gewichtsanalytisch den Gehalt an P^2O^5. Zur Kontrolle führt man zwei Bestimmungen nebeneinander aus.

Soll der Titer der Uranlösung festgestellt werden, so werden 50 ccm einer der obigen, dem Gehalt an P^2O^5 nach genau bekannten Phosphatlösungen mit 10 ccm obiger Natriumacetatlösung[1]) in einer Kochflasche versetzt und aus einer Bürette alsdann unter Umschwenken cubikcentimeterweise Uranlösung zugelassen, bis nach dem Aufkochen ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen beim Auffallen auf ein kleines Körnchen gepulverten gelben Blutlaugensalzes, welches sich in Stecknadelknopfgröße auf einem weißen Porzellanteller befindet, eine braunrote Zone erkennen läßt. Hat man so annähernd das zur Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung ermittelt, so nimmt man von neuem 50 ccm Calciumphosphatlösung, versetzt sie mit 10 ccm Natriumacetatlösung[1]) und dann mit so viel Uranlösung, als nach der ersten Ermittelung nahezu zur Ausfällung der Phosphorsäure erforderlich war. Hierauf wird die Mischung zum Kochen erhitzt und zu der kochenden Flüssigkeit noch tropfenweise (je $\frac{1}{10}$ ccm auf einmal) so viel Uranlösung gegeben, bis ein herausgenommener Tropfen mit Blutlaugensalz in obiger Weise die braunrote Reaktion liefert. Diese Einstellung ist zwei- bis dreimal zu wiederholen, indem man jedesmal zu den angewendeten 50 ccm Calciumphosphatlösung, nach Zusatz von Natriumacetat[1]), möglichst annähernd das zur vollständigen Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung zugibt, erst dann zum Kochen erhitzt und schließlich nur die letzten $\frac{1}{10}$ ccm zu der stets kochenden Mischung zufließen läßt.

Die Uranacetatlösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren; die in der Praxis gewöhnlich angewendete Urannitratlösung erleidet dagegen durch Licht keine Veränderung.

Superphosphate.

Bei der Untersuchung der Superphosphate kommt in erster Linie die Bestimmung der „wasserlöslichen Phosphorsäure“ [des sauren Calciumphosphats: $CaH^4(PO^4)^2 + H^2O$] in Betracht. Dieselbe gelangte früher ausschließlich mit Hilfe der Uranmethode auf maßanalytischem Wege zur Ausführung. Bei eisen- und tonerdearmen Superphosphaten liefert diese

[1]) Bezüglich Ammoniumacetatlösung.

Methode schnelle und sichere Resultate. Nach den Vereinbarungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten ist jedoch an Stelle der Uranmethode die **Molybdänmethode** oder die **Citratmethode**, nach den Vereinbarungen der Versuchsstationen nur die **Citratmethode** getreten.

Bisweilen wird in den Superphosphaten auch die **citratlösliche Phosphorsäure** [das zweibasische Calciumphosphat: $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$], s. S. 373, die **freie Phosphorsäure**, s. S. 373, und die **Gesamtphosphorsäure**, s. S. 374, bestimmt. Die verschiedenen Verbindungsformen der Phosphorsäure werden sämtlich als P^2O^5 berechnet.

Uranmethode.

Die maßanalytische Bestimmung der **wasserlöslichen** Phosphorsäure eines Superphosphats ist behufs Erzielung richtiger Resultate in folgender Weise zu bewirken: 20 g des Superphosphats werden in einen Literkolben gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend kräftig geschüttelt. Sodann wird die Mischung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, nochmals durchgeschüttelt und alsbald durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Das Filtrat ist hierauf durch Zusatz von Natriumacetatlösung[1]) zu prüfen, ob ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen oder phosphorsaurer Tonerde entsteht. Sollte dies der Fall sein, so sind 200 ccm der filtrierten Superphosphatlösung mit 50 ccm obiger Natriumacetatlösung[1]) zu versetzen. Der entstandene Niederschlag ist alsdann durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß abzufiltrieren, alsdann dreimal mit kochendem Wasser auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen und 0,5 davon als P^2O^5 in Rechnung zu ziehen. Das Filtrat vom ausgefällten phosphorsauren Eisen — selbstredend ohne das Waschwasser — wird hierauf zur Titration mit Uranlösung benutzt (50 ccm des Filtrats = 40 ccm ursprünglicher Superphosphatlösung). Tritt auf Zusatz von Natriumacetat keine Fällung oder nur eine **sehr schwache** Trübung von ausgeschiedenem Eisen- und Aluminiumphosphat ein, so werden direkt 50 ccm der Lösung nach Zusatz von 10 ccm Natriumacetatlösung[1]) mit Uranlösung titriert. Auch hierbei wird es sich empfehlen, zwei Bestimmungen auszuführen, eine annähernde und danach eine endgültige zweite, bei der man das möglichst genau schon bei der ersten ermittelte Quantum Uranlösung gleich auf einmal zusetzt, **dann erst** zum Kochen erhitzt und schließlich nur noch tropfenweise Uranlösung bis zur Endreaktion (siehe oben) zufließen läßt.

Wird vor der Titration durch den Zusatz von Natriumacetat[1]) phosphorsaures Eisen ausgeschieden, so ist der Gehalt desselben an Phosphorsäure, wie oben erläutert, zu berechnen und zu dem durch Titration gefundenen Phosphorsäuregehalt noch hinzuzufügen. Enthalten die Superphosphate mehr als 1 Proz. phosphorsaures Eisen oder Tonerde, so ist es besser, den Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch durch Ammoniummolybdat usw. zu bestimmen.

Enthalten die zu untersuchenden Superphosphate gleichzeitig Ammoniumsalze, so ist an Stelle des gewöhnlich angewendeten Urannitrats Uranacetat anzuwenden, oder es ist der Titer der Urannitratlösung gegen Calciumphosphat unter Zusatz von Ammoniumacetatlösung (vgl. Anmerkung S. [illegible]) einzustellen oder endlich zu den mittels Urannitrat- und Natriumacetatlösung gefundenen Prozenten P^2O^5 noch 0,2 Proz. als Korrektur zuzurechnen. Eine derartige Korrektur ist in letzterem Falle erforderlich, da bei Gegenwart von Ammoniaksalzen die Endreaktion etwas zu früh eintritt. Bei Ge-

---

[1]) Bezüglich Ammoniumacetatlösung.

nutzung von Uranacetatlösung wird das Eintreten der Endreaktion durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht beeinflußt.

Sind die zu untersuchenden Superphosphate sehr reich — vielleicht 20 Proz. — an Phosphorsäure, so nimmt man von der wässerigen Lösung derselben nur 25 ccm oder man verdünnt, falls man doch vorziehen sollte, 50 ccm zu nehmen, dieselben mit so viel Wasser, daß ungefähr eine $12^1/_2$ Proz. P^2O^5 haltige Lösung herauskommt.

Soll in Knochenkohle die Phosphorsäure maßanalytisch bestimmt werden, so digeriert man 10 g derselben im fein gepulverten Zustande einige Zeit mit Salzsäure, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, neutralisiert das saure Filtrat annähernd mit Natronlauge und verdünnt dasselbe schließlich genau auf 1000 ccm. 50 ccm davon sind alsdann nach Zusatz von Ammonium- oder Natriumacetatlösung, wie oben erörtert, mit Uranlösung zu titrieren.

Bei gewöhnlichen Superphosphaten sind zu diesen Bestimmungen 50 ccm der wässerigen, nach den Angaben auf S. 371 hergestellten Lösung zu verwenden.

Molybdänmethode.

Als „Molybdänmethode" kann die auf S. 368 beschriebene Methode oder auch das sogenannte „Hallenser Verfahren" Verwendung finden. Für letzteres ist eine besondere Ammoniummolybdatlösung (C) und eine besondere Magnesiamixtur (D) erforderlich.

Ammoniummolybdatlösung (C). 100 g reine Molybdänsäure werden in 400 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. gelöst, und wird diese Lösung in 1500 g Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. unter Umrühren gegossen. Diese Mischung wird sodann eine Stunde lang auf 50° C erwärmt und, nach zwei- bis dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, filtriert.

Magnesiamixtur (D). 550 g Chlormagnesium und 1050 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst, die Lösung mit $3^1/_2$ Liter Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spezif. Gew. (= 24 Proz.) versetzt und zu 10 Liter mit Wasser aufgefüllt.

50 ccm Superphosphatlösung (= 1 g Superphosphat, s. S. 371) werden mit 200 ccm obiger Ammoniummolybdatlösung (C) drei Stunden bei 50° C digeriert und der entstandene Niederschlag, nach dem Erkalten der Mischung, möglichst durch Dekantieren mit einer Mischung aus 100 Tln. obiger Ammoniummolybdatlösung (C), 20 Tln. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,2 und 80 Tln. Wasser bis zum Verschwinden der Kalkreaktion ausgewaschen. Die Prüfung auf Kalk geschieht durch Alkohol, der mit Schwefelsäure angesäuert ist. Der gelbe Niederschlag wird hierauf in möglichst wenig erwärmter Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. gelöst, die Lösung nötigenfalls filtriert, mit Salzsäure annähernd neutralisiert und alsdann tropfenweise mit 20 ccm obiger Magnesiamixtur (D) und 25 ccm Ammoniakflüssigkeit von 5 Proz. versetzt. Nach zweistündigem Stehen ist der entstandene Niederschlag zu sammeln, mit Ammoniakflüssigkeit von 5 Proz. bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auszuwaschen und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung zu bringen (vgl. S. 367).

Von Superphosphaten, die mehr als 20 Proz. P^2O^5 enthalten, sind nur 25 ccm der Lösung (= 0,5 g) anzuwenden.

Die Lösungen der sogenannten „Doppelsuperphosphate" sind vor der Fällung der Phosphorsäure nach einer der genannten Methoden mit Salpetersäure zu kochen, um zuvor etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure zu verwandeln. Auf 25 ccm Superphosphatlösung sind hierzu 10 ccm rauchende Salpetersäure zu verwenden.

Citratmethode.

50 ccm obiger Phosphatlösung = 1 g Phosphat, s. S. 371 (sofern dasselbe nicht über 20 Proz. P^2O^5 enthält; bei höherprozentigen: 25 ccm = 0,5 g Phosphat), werden entweder mit 50 ccm Citrat-Magnesiamixtur [1 kg Citronensäure gelöst in 5 Liter Ammoniak von 20 Proz. und hierauf versetzt mit 5 Liter Magnesiamixtur (D), s. S. 372] oder zunächst mit 50 ccm Citronensäurelösung (550 g Citronensäure, 2000 g Ammoniakflüssigkeit von 24 Proz. NH^3 = 0,91 spezif. Gew. und Wasser qu. s. zu 5 Liter) und hierauf mit 25 ccm obiger Magnesiamixtur (D) versetzt. Die Citrat-Magnesiamixtur, bzw. die Magnesiamixtur allein ist unter Umrühren tropfenweise in die Mitte der Mischung einzugießen und ist das Umrühren schließlich noch $^1/_2$ Stunde lang fortzusetzen. Nach einstündigem Stehen ist das ausgeschiedene Ammoniummagnesiumphosphat zu sammeln, mit Ammoniakflüssigkeit von 2 Proz. in der auf S. 367 angegebenen Weise auszuwaschen und zur Wägung zu bringen.

Bestimmung der in den Superphosphaten, in der Thomasschlacke usw. enthaltenen citratlöslichen Phosphorsäure nach P. Wagner. Zu dieser Bestimmung, bei der es sich im wesentlichen um Zweibasisch-Calciumphosphat: $Ca^2H^2P^2O^8 + 4 H^2O$, handelt, wird eine Ammoniumcitratlösung angewendet, die durch Neutralisation von 150 g Citronensäure mit Ammoniak, Zufügen von noch 10 g Citronensäure und darauf folgendes Verdünnen mit Wasser zu 1000 ccm bereitet wird.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 5 g Thomasschlackenmehl im Zustande der Untersuchungsprobe (d. h. ungerieben und ungesiebt) in eine $^1/_2$-Literflasche gebracht und wird mit verdünnter Ammoniumcitratlösung von 17,5° C (1 Vol. obiger Ammoniumcitratlösung, verdünnt mit 4 Vol. Wasser) bis zur Marke aufgefüllt. Superphosphate oder Präzipitate sind mit dieser Citratlösung unter Abschlämmen fein zu zerreiben. Die mit einem Kautschukstopfen verschlossene Flasche wird hierauf unter öfterem Umschütteln 18 Stunden lang bei 13 bis 18° stehen gelassen oder 30 Minuten lang in einem Rotierapparate, der sich 30- bis 40 mal in der Minute um seine Achse dreht, geschüttelt und die Mischung alsdann sofort filtriert. 50 ccm dieses Filtrats (= 0,5 g Thomasphosphatmehl) werden in einem Becherglase mit 100 ccm Molybdänlösung B (s. S. 368) versetzt, das Becherglas wird hierauf in ein auf 60 bis 65° C erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10 bis 15 Minuten herausgenommen und erkalten gelassen. Der entstandene gelbe Niederschlag wird gesammelt, mit Salpetersäure von 1 Proz. ausgewaschen und in der auf S. 372 angegebenen Weise in Ammoniummagnesiumphosphat, bezüglich Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Freie Phosphorsäure.

Soll in einem Superphosphat die etwa vorhandene freie Phosphorsäure bestimmt werden, so werden 50 ccm des wässerigen Auszuges (siehe S. 371), entsprechend 1 g Superphosphat, in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit zwei bis drei Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (s. Kaliumcarbonat) versetzt. Hierauf titriert man mit Normal-Kalilauge, bis die rote Färbung eben in eine gelbe übergegangen ist. Die Kalilauge ist gegen Phosphorsäure von genau bekanntem Gehalt, in ungefähr der gleichen Verdünnung, unter denselben Bedingungen einzustellen. Der Farbenumschlag tritt ein, sobald auf 1 Mol. H^3PO^4 1 Mol. KOH verbraucht ist, so daß 1 ccm Normal-Kalilauge 0,098 g H^3PO^4 entspricht.

Thomasschlackenmehl.

Zur Bestimmung der **Gesamtphosphorsäure** in der **Thomasschlacke** sind 10 g einer Durchschnittsprobe des zuvor fein gepulverten und durch ein 2 mm-Sieb gesiebten[1]) Materials in einem 500 ccm-Kolben mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure zu übergießen und die Mischung auf dem Sandbade bis zur Sirupkonsistenz einzudampfen. Der Rückstand wird hierauf mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und die Mischung alsdann, nach dem Umschütteln, durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. An Stelle der Salzsäure kann zur Lösung der Thomasschlacke auch Schwefelsäure Verwendung finden. Zu diesem Zweck werden 10 g des feinen Pulvers in einem 500 ccm-Kolben mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) gut durchgeschüttelt, hierauf wird die Mischung mit 50 ccm konzentrierter, arsenfreier Schwefelsäure versetzt und anfangs bis zum Sieden, später bis zum beginnenden Sieden im Sandbade so lange erhitzt, bis die ganze Masse bis zur Dickflüssigkeit eingedampft ist. Schließlich wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Lösung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert.

In 50 ccm dieser auf die eine oder die andere Weise bereiteten Lösung ist hierauf der Phosphorsäuregehalt entweder mit Ammoniummolybdatlösung (s. S. 372), oder mittels der **Citratmethode** (s. oben) zu ermitteln.

Zur Ermittelung der **citronensäurelöslichen Phosphorsäure** (des vierbasischen Calciumphosphats: $[Ca^3(PO^4)^2 + CaO]$) in der **Thomasschlacke** werden 5 g derselben in einen 500 ccm-Kolben, der 1 ccm Alkohol enthält (um das Festsetzen des Schlackenmehls zu verhüten), mit wässeriger Citronensäurelösung von 2 Proz. bis zur Marke übergossen und die Mischung hierauf $^1/_2$ Stunde lang bei 17,5° in einem Rotierapparate (s. oben) geschüttelt. Nach dem Filtrieren ist die erzielte Lösung alsdann zunächst von Kieselsäure zu befreien. Zu diesem Zweck sind 100 ccm davon mit 7,5 ccm Salzsäure vom spezif. Gew. 1,12 auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz einzudampfen, hierauf ist der nicht mehr nach Salzsäure riechende Rückstand noch heiß mit 1,5 bis 2 ccm Salzsäure von 1,12 spezif. Gew. zu verrühren und schließlich mit Wasser zu 100 ccm zu verdünnen. Von der abermals filtrierten Flüssigkeit sind alsdann 50 ccm (= 0,5 g) zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der **Citratmethode** (s. S. 373) zu verwenden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im **Knochenmehl**, **Futterkalk**, in den **präzipitierten Phosphaten**, **Rohphosphaten**, sowie der **Gesamtphosphorsäure** in Superphosphaten sind 5 g in 50 ccm Königswasser zu lösen, welches aus 3 Tln. Salzsäure von 1,12 spezif. Gew. und 1 Tl. Salpetersäure von 1,25 spezif. Gew. besteht, **oder besser** (zur Abscheidung der Kieselsäure) mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spezif. Gew. und 50 ccm Schwefelsäure von 1,8 spezif. Gew. $^1/_2$ Stunde lang zu kochen. Die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung ist alsdann nach dem Erkalten mit Wasser auf 500 ccm aufzufüllen und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß zu filtrieren. In 50 ccm (= 0,5 g) dieses Filtrats ist schließlich der Phosphorsäuregehalt mit Ammoniummolybdat oder mittels der Citratmethode zu bestimmen. Von **Guanophosphaten**, **Poudrette**, vom **Peru-** und **Chinchaguano**, vom **Fischguano**, **Fleischmehl**, **Blutmehl**, **Leder-**

[1]) Erhebliche Mengen von zurückbleibendem Eisen sind in Rechnung zu ziehen.

mehl, Hornmehl, Wollstaub usw. sind zur Bestimmung des Phosphorsäuregehalts je 10 g mit obigen Mengen von Königswasser, bzw. Salpeter-Schwefelsäure zu kochen.

Vorbereitung der Düngerproben. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden. Feuchte Düngemittel sind nur sorgfältig zu mischen. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und zu notieren. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere Hälfte in einem dicht schließenden Glase in einem kühlen Raume $^1/_4$ Jahr (zur eventuellen Kontrolle) aufbewahrt.

Bei Rohphosphaten und Knochenkohle wird der Wassergehalt bei 105 bis 110° C bestimmt, bei Superphosphaten durch dreistündiges Trocknen von 10 g bei 100° C. Bei Proben, die während des Trocknens Ammoniak in irgend einer Form verlieren, ist dies außerdem zu bestimmen. Bei Substanzen, die beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, ist in der feinen und in der groben Substanz der Wassergehalt zu bestimmen und dann das Resultat auf den Wassergehalt der ursprünglichen Substanz umzurechnen.

Zur Bestimmung des Feinmehlgehaltes in Thomasschlacken sollen 50 g in einem Siebe von mindestens 20 cm Durchmesser, welches aus glattem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl, Hamburg, hergestellt ist, 15 Minuten lang geschüttelt werden.

Die Bestimmung des Eisen- und Aluminiumphosphats in den Rohphosphaten und Guano soll in folgender Weise ausgeführt werden (Glasers Verfahren): 5 g Phosphat werden in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. und 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 spezif. Gew. gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser zu 500 ccm verdünnt. 100 ccm dieser zuvor filtrierten Lösung = 1 g Phosphat werden alsdann in einen $^1/_4$ Liter-Kolben gebracht, mit 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spezif. Gew. versetzt, die Mischung fünf Minuten lang unter zeitweiligem Umschütteln beiseite gestellt und dann mit 100 ccm Alkohol von 95 Proz. versetzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, hierauf gut durchgeschüttelt und abermals, da eine Kontraktion stattfindet, mit Alkohol auf 250 ccm gebracht. Nach einstündigem Stehen wird filtriert. 100 ccm Filtrat = 0,4 g Phosphat werden alsdann durch Eindampfen von Alkohol befreit, der Rückstand wird in einem Becherglase mit 50 ccm Wasser versetzt, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt. Hierauf läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt denselben als Aluminumphosphat + Eisenphosphat.

Offizinelle Phosphorsäure.

Syn.: *Acidum phosphoricum officinale.*

Die Phosphorsäure der *Pharm. germ. Ed. IV* ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,154 spezif. Gew., entsprechend einem Gehalt von 25 Proz. H^3PO^4. Dieselbe soll durch Oxydation von Phosphor, nicht aber aus Knochen gewonnen werden. Die Reinheit derselben ergibt sich durch folgende Reaktionen:

Flüchtigkeit. Einige Tropfen der Säure, auf einem Platinblech oder in einem Platinschälchen erhitzt, müssen sich bei starkem Glühen allmählich vollständig verflüchtigen, ohne dabei ein Leuchten von Phosphorwasserstoff —

aus etwa vorhandener phosphoriger Säure gebildet — oder eine Schwärzung von Äthylphosphorsäure, welche in der durch Alkohol gereinigten, aus Kpochen dargestellten Phosphorsäure enthalten ist, herrührend, zu zeigen.

Calcium-, Magnesiumverbindungen. Mit dem vierfachen Volum Alkohol gemischt, oder mit Ammoniak übersättigt und mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, zeige die Säure weder Trübung noch Fällung. (Unterscheidung von *Acid. phosphor. ex ossibus.*)

Salzsäure, phosphorige Säure. Auf Zusatz von Silbernitratlösung mache sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen eine Trübung oder Bräunung bemerkbar. Fügt man tropfenweise Ammoniak zu, so entstehe ein gelber, in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak vollständig löslicher Niederschlag: Ag^3PO^4.

Phosphorige Säure. Die mit etwas Quecksilberchloridlösung versetzte Phosphorsäure werde beim Erwärmen nicht getrübt (Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2), ebensowenig werde sie, nachdem sie mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) schwach rosa gefärbt ist, beim Erwärmen entfärbt.

Salpetersäure. a) Die mit einem Tropfen verdünnter Indigolösung schwach blau gefärbte und dann mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure versetzte Phosphorsäure (2 ccm) werde durch Kochen nicht entfärbt. b) Die mit einem gleichen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure gemischte Phosphorsäure (2 ccm) zeige bei dem Überschichten mit Eisenvitriollösung weder sofort, noch nach längerer Zeit an der Berührungsfläche eine braune Zone.

Gehalt der wässerigen Lösung der Phosphorsäure an Orthophosphorsäure: H^3PO^4, und an Phosphorsäureanhydrid: P^2O^5, nach Schiff (Biedermann).

Prozent H^3PO^4	Prozent P^2O^5	Spezif. Gewicht	Prozent H^3PO^4	Prozent P^2O^5	Spezif. Gewicht	Prozent H^3PO^4	Prozent P^2O^5	Spezif. Gewicht
1	0,726	1,0054	21	15,246	1,1262	41	29,766	1,2731
2	1,452	1,0109	22	15,972	1,1329	42	30,492	1,2812
3	2,178	1,0164	23	16,698	1,1397	43	31,218	1,2894
4	2,904	1,0220	24	17,424	1,1465	44	31,944	1,2976
5	3,630	1,0276	25	18,150	1,1534	45	32,670	1,3059
6	4,356	1,0333	26	18,876	1,1604	46	33,496	1,3143
7	5,082	1,0390	27	19,602	1,1674	47	34,222	1,3227
8	5,808	1,0449	28	20,328	1,1745	48	34,948	1,3313
9	6.534	1,0508	29	21,054	1,1817	49	35,674	1,3399
10	7,260	1,0567	30	21,780	1,1889	50	36,400	1,3486
11	7,986	1,0627	31	22,506	1,1962	51	37,126	1,3573
12	8,712	1,0688	32	23,232	1,2036	52	37,852	1,3661
13	9,438	1,0749	33	23,958	1,2111	53	38,578	1,3750
14	10,164	1,0811	34	24,684	1,2186	54	39,304	1,3840
15	10,890	1,0874	35	25,410	1,2262	55	40,030	1,3931
16	11,616	1,0937	36	26,136	1,2338	56	40.756	1,4022
17	12,342	1,1001	37	26,862	1,2415	57	41.482	1,4114
18	13,068	1,1065	38	27,588	1,2493	58	42,208	1,4207
19	13,794	1,1130	39	28,314	1,2572	59	42,934	1,4301
20	14,520	1,1196	40	29,040	1,2651	60	43,660	1,4395

Schwefelsäure. Mit dem fünffachen Volum Wasser gemischt, werde die Säure auf Zusatz von Baryumnitratlösung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit sehr schwach getrübt. Kleine Mengen von Schwefelsäure sind infolge des Schwefelgehaltes des Phosphors meist vorhanden.

Arsen. a) Sättigt man eine Probe der **annähernd** mit Ammoniak neutralisierten Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff und läßt die Flüssigkeit verschlossen längere Zeit bei 40 bis 50° C stehen, so darf sich keine gelbe Färbung oder Fällung von Schwefelarsen bemerkbar machen. Dasselbe ist eventuell als solches, wie S. 215 erörtert, zu charakterisieren. b) Die zuvor etwas eingedampfte Säure werde mit einem doppelten Volum Bettendorfscher Zinnchlorürlösung (s. S. 215) versetzt und eine Stunde beiseite gestellt; es mache sich keine Braunfärbung (Arsen) bemerkbar.

Der Gehalt der Phosphorsäure an H^3PO^4 läßt sich direkt durch Titration mit Normal-Kalilauge (Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indikator) nicht ermitteln, da die Endreaktion schon allmählich eintritt, ehe auf 1 Mol. H^3PO^4 2 Mol. KOH verbraucht sind, und zwar um so früher, je verdünnter die Lösung ist. Die Ursache hiervon liegt in der verschieden starken Dissoziationsfähigkeit der 3 H-Atome. Die Ionisierung der Phosphorsäure in $H^{\cdot}$ und $H^2PO^{4\prime}$ tritt verhältnismäßig leicht und glatt, entsprechend einer mittelstarken Säure, ein. Die weitere Ionisierung des Säurerestes $H^2PO^{4\prime}$ in $H^{\cdot}$ und $HPO^{4\prime\prime}$ erfolgt bereits sehr spärlich und die des Restes $HPO^{4\prime\prime}$ in $H^{\cdot}$ und $PO^{4\prime\prime\prime}$ findet gar nicht mehr statt (vgl. auch S. 373).

Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$.

Molekulargewicht: 178 (*176,7 H = 1*).

(In 100 Tln., P: 34,84; O: 62,92; H: 2,24; oder P^2O^5: 79,77; H^2O: 20,23.)

Syn.: Diphosphorsäure, *Acidum pyrophosphoricum.*

Die Pyrophosphorsäure, welche sich weder frei, noch in ihren Salzen in der Natur fertig gebildet findet, wird bereitet durch Eindampfen und darauf folgendes längeres Erhitzen der offizinellen Phosphorsäure im Platintiegel auf 200 bis 300° (213°), bis eine Probe davon, mit Ammoniak neutralisiert, auf Zusatz von Silbernitrat einen rein weißen Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$, gibt:

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7.$$

Auch durch Zerlegung des pyrophosphorsauren Bleies, welches durch Fällung von Natriumpyrophosphatlösung mit Bleinitrat erhalten wird, mittels Schwefelwasserstoff läßt sich, unter Vermeidung von Wärme, die Pyrophosphorsäure in Lösung darstellen.

Eigenschaften. Die Pyrophosphorsäure bildet eine kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, deren wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich nur langsam verändert, jedoch beim Erwärmen unter Wasseraufnahme rasch in die der Orthophosphorsäure übergeht. Beim schwachen Glühen verwandelt sich die Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure, deren Salze **Pyrophosphate** genannt werden. Sie liefert jedoch nur zwei Reihen

von gut charakterisierten Salzen, je nachdem 2 oder 4 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt werden: $\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}>P-O-P<\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$, neutrales Natriumpyrophosphat: $\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}>P-O-P<\begin{matrix}ONa\\HO\end{matrix}$, saures Natriumpyrophosphat.

Die Pyrophosphate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle darin unlöslich, löslich jedoch in Mineralsäuren und teilweise auch in einem Überschuß von pyrophosphorsaurem Alkali. Ihre Lösungen erleiden in der Kälte und beim Erwärmen keine Veränderung. Mit Säuren gekocht oder mit Soda geschmolzen, gehen die Pyrophosphate in Phosphate über. Die neutralen Pyrophosphate werden durch schwaches Glühen der zweibasischen Phosphate erhalten, z. B.:

$$2\,Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7,$$

die sauren Pyrophosphate dagegen durch Erhitzen der einbasischen Phosphate auf 213° C, z. B.:

$$2\,NaH^2PO^4 = H^2O + Na^2H^2P^2O^7.$$

Die in Wasser löslichen neutralen Pyrophosphate reagieren schwach alkalisch, die sauren Pyrophosphate dagegen sauer.

Von der Orthophosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure dadurch, daß sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, liefert, welcher in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist. Ammoniummolybdat bewirkt in salpetersaurer Lösung keine Fällung, solange nicht eine Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure eingetreten ist. Letztere tritt jedoch beim Stehen der Mischung allmählich ein. Auch durch Magnesiamixtur wird reine Pyrophosphorsäure in ammoniakalischer Lösung, solange die Pyrophosphorsäure im Überschuß vorhanden ist, nicht gefällt. Eiweißlösung wird durch Pyrophosphorsäure nicht koaguliert.

Metaphosphorsäure: HPO^3.

Molekulargewicht: 80 (*79,41 H = 1*).

(In 100 Thn., P: 38,75; O: 60,0; H: 1,25 oder P^2O^5: 88,75; H^2O: 11,25.)

Syn.: *Acidum phosphoricum glaciale.*

Diese Säure wird erhalten durch Erhitzen von Phosphorsäure, von Pyrophosphorsäure oder am bequemsten von Ammoniumphosphat: $(NH^4)^2HPO^4$, bis zur schwachen Rotglut:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$
$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2\,HPO^3$$
$$(NH^4)^2HPO^4 = HPO^3 + 2\,NH^3 + H^2O.$$

Eine wässerige Lösung davon wird erhalten durch Zerfließenlassen von Phosphorsäureanhydrid oder durch Auflösen desselben in kaltem Wasser:

$$P^2O^5 + H^2O = 2\,HPO^3.$$

Eigenschaften. Die reine Metaphosphorsäure bildet eine weiche, klebrige Masse, welche an feuchter Luft zerfließt. Die im Handel als glasige, eisähnliche Masse befindliche, gewöhnlich aus Knochenphosphorsäure dargestellte Säure verdankt diese Eigenschaft einem Gehalt an Calcium- und Magnesium- oder an Natriummetaphosphat. Bei starker Rotglut verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure allmählich. In wässeriger Lösung verwandelt sich dieselbe langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in Orthophosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze **Metaphosphate** genannt werden. Sie kann jedoch mehrere Reihen von Salzen bilden, indem sie in ihren Salzen die Fähigkeit besitzt, sich in zwei, drei, vier und sechs Molekülen zu Dimetaphosphorsäure: $H^2P^2O^6$, Trimetaphosphorsäure: $H^3P^3O^9$, Tetrametaphosphorsäure: $H^4P^4O^{12}$, und Hexametaphosphorsäure: $H^6P^6O^{18}$, zu verbinden, eine Erscheinung, welche man als Polymerisation bezeichnet. Diese Polymetaphosphorsäuren lassen sich in folgender Weise formulieren:

$$\begin{matrix}HO\\O\end{matrix}\!\!\geqslant P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>P\leqslant\!\!\begin{matrix}OH\\O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}HO\\O\end{matrix}\!\!\geqslant P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>\underset{\underset{OH}{|}}{P}<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>P\leqslant\!\!\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$$

Dimetaphosphorsäure · Trimetaphosphorsäure.

Die Salze dieser polymerisierten Metaphosphorsäure sind sämtlich entsprechend der empirischen Formel $(M^IPO^3)^n$, in welcher M^I ein einwertiges Metall, ^{n} dagegen die Zahlen 2, 3, 4 und 6 bedeutet, zusammengesetzt. Trotz dieser gleichen prozentischen Zusammensetzung zeigen diese Salze in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die Bildung des einen oder anderen dieser Polymetaphosphate hängt ab von der Temperatur, bei welcher die einbasischen Phosphate $M^IH^2PO^4$ oder die zweibasischen Phosphate $M^I(NH^4)HPO^4$ durch Erhitzen in Metaphosphate übergeführt werden. Aus einigen dieser Polymetaphosphate sind auch die betreffenden Polymetaphosphorsäuren isoliert worden.

Die Metaphosphorsäure unterscheidet sich von der Orthophosphorsäure dadurch, daß sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silbermetaphosphat: $AgPO^3$, gibt, ferner auch dadurch, daß sie im freien Zustande Eiweißlösung koaguliert, eine Eigenschaft, welche der Orthophosphorsäure und der Pyrophosphorsäure abgeht. Durch Ammoniummolybdat wird die reine Metaphosphorsäure in salpetersaurer Lösung nicht gefällt. Da jedoch sehr schnell eine Umwandlung der Metaphosphorsäure in Phosphorsäure hierbei stattfindet, so tritt auch alsbald eine gelbe Fällung von Ammoniumphosphomolybdat ein. Durch Magnesiamixtur wird reine Metaphosphorsäure in ammoniakalischer Lösung nicht gefällt. Durch längeres Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Mineralsäuren, sowie durch Zusammenschmelzen mit Kali- oder Natronhydrat werden die Metaphosphate in Orthophosphate verwandelt.

Die Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure sind somit besonders durch ihr Verhalten zu Eiweiß und Silbernitrat leicht zu unterscheiden:

	Eiweiß (freie Säuren)	Silbernitrat (mit Ammoniak neutralisierte Säuren)
H^3PO^4:	koaguliert nicht	gelber Niederschlag: Ag^3PO^4,
$H^4P^2O^7$:	koaguliert nicht	weißer Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$,
HPO^3:	koaguliert	weißer Niederschlag: $AgPO^3$.

Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

Der Phosphor vereinigt sich direkt mit dem Schwefel zu verschiedenen Verbindungen, deren Zusammensetzung bedingt wird durch die Mengenverhältnisse, welche man von den beiden Elementen in Wechselwirkung treten läßt, und durch die dabei obwaltenden Umstände.

Durch gelindes Erwärmen von gelbem Phosphor und Schwefel unter Wasser entstehen die flüssigen Verbindungen:

P^4S^2 oder P^2S: Schwefeldiphosphid.
P^4S: Schwefeltetraphosphid.

Durch Erhitzen von rotem Phosphor mit gepulvertem Schwefel werden die festen Verbindungen:

P^4S^3: Phosphorsesquisulfid,
P^2S^3: Phosphortrisulfid,
P^2S^5: Phosphorpentasulfid,

und vielleicht noch andere erhalten. **Phosphorsesquisulfid**: P^4S^3, welches durch Erhitzen von rotem Phosphor und Schwefel auf 330° in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt wird, findet als Ersatz von Phosphor in der **Zündholzindustrie** Verwendung.

Thiophosphorsäuren sind im freien Zustande nicht bekannt. **Natriumthiophosphat**: $PS(ONa)^3 + 12H^2O$, entsteht in leicht zersetzbaren Blättchen beim Erwärmen von Thiophosphorylchlorid: $PSCl^3$ (durch Erhitzen von PCl^5 und P^2S^5 darstellbar) mit Natronlauge. **Natriumdithiophosphat**: $Na^3PS^2O^2 + 11H^2O$, wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorpentasulfid gebildet. Glänzende Nadeln. Salze der eigentlichen **Thiophosphorsäure**: H^3PS^4, werden durch Einwirkung von P^2S^5 auf die betreffenden Metallchloride oder Metallsulfide gewonnen.

Arsen, As.

Atomgewicht 75 (*74,4 H = 1*). Molekulargewicht 300. Drei- und fünfwertig.

Geschichtliches. Das Arsen war in Gestalt seiner beiden Schwefelverbindungen, dem **Realgar** und dem **Auripigment**, bereits im Altertum bekannt. Das Arsenigsäureanhydrid — **weißer Arsenik** — scheint zuerst **Geber** im 8. Jahrhundert bereitet zu haben, wogegen das Arsen als solches erst von **Albertus Magnus** im 13. Jahrhundert erkannt und später von **Schröder**: 1694 und **Brandt**: 1733 rein dargestellt worden ist.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur gediegen in Gestalt von **Scherben- oder Näpfchenkobalt**: **Fliegenstein**; mit Sauerstoff verbunden als **Arsenblüte**: As^2O^3; in Verbindung mit Schwefel als **Realgar**: As^2S^2, und als **Auripigment**: As^2S^3. Häufiger findet es sich in Verbindung mit Metallen in vielen Mineralien, von denen die wichtigsten **Arsenkies** oder **Mispickel**: $FeAs^2 + FeS^2$; **Glanzkobalt** oder **Kobaltglanz**: $CoAs^2 + CoS^2$; **Arsenikalkies**: $FeAs^2$; **Speiskobalt**: $CoAs^2$; **Weißnickelerz**: $NiAs^2$, und Kupfer-

nickel: NiAs, sind. Seltener kommen die arsensauren Salze, wie **Kobaltblüte**: $Co^3(AsO^4)^2 + 8\,H^2O$; **Pharmakolith**: $2\,CaHAsO^4 + 5\,H^2O$; **Skorodit**: $Fe^2(AsO^4)^2 + 4\,H^2O$, sowie ähnliche Verbindungen des Nickels, Kupfers und Bleies in der Natur vor. Kleine Mengen von Arsen finden sich ferner in sehr vielen Mineralien vor, so z. B. in den Schwefelkiesen, den Kupferkiesen, den Fahlerzen, dem natürlichen Schwefel usw. Auch in einzelnen Mineralquellen (z. B. von Rippoldsau: 0,00004 bis 0,00009 Proz., von Baden-Baden, von Schinznach, von Levico in Süd-Tirol, von Barèges in den Pyrenäen usw.), in den Ockern der Eisenquellen, im Karlsbader Sprudelstein, in der Kissinger Sole, im Buntsandstein und in dem daraus entquellenden Wasser, im Meerwasser, in den Steinkohlen, in einigen Pflanzenaschen usw. hat man dasselbe in kleiner Menge aufgefunden.

Nach A. **Gautier** enthalten 100 g trockener Meeresalgen 0,082 bis 0,208 mg, 100 g Süßwasseralgen 0,008 bis 0,04 mg, 100 g frischer Schilddrüse 0,75 mg, 100 g Milchdrüse 0,13 mg Arsen [1]). Auch die Thymusdrüse, die Haare, die Nägel, die Knochen enthalten Arsenspuren. Dagegen konnte in der Leber, Milz, Niere, in den Muskeln, in der Magen- und Darmschleimhaut, im Blut, im Harn und in den Fäces **kein Arsen** nachgewiesen werden.

Darstellung. Das Arsen kann gewonnen werden durch Sublimation des gediegenen, als Scherbenkobalt vorkommenden Arsens oder durch Reduktion des Arsenigsäureanhydrids: As^2O^3, durch Kohle:

$$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Kohle}}{3\,C} = \underset{\text{Arsen}}{2\,As} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3\,CO}$$

Die Hauptmenge des Arsens, welches in der Schrotfabrikation zur Härtung des Bleies Verwendung findet, wird durch Sublimation des Arsenkieses in geschlossenen, röhrenförmigen Gefäßen, die in einem Galeerenofen erhitzt werden, gewonnen. Das sublimierende Arsen setzt sich an den hinteren, kälteren Teilen der Tonröhren oder in den Blechvorlagen, mit welchen dieselben versehen sind, als eine schwarze, kristallinische Masse ab:

$$\underset{\text{Arsenkies}}{[FeAs^2 + FeS^2]} = \underset{\text{Arsen}}{2\,As} + \underset{\text{Schwefeleisen.}}{2\,FeS}$$

Eigenschaften. Das Arsen ist in mehreren allotropen Modifikationen bekannt:

1. Als kristallinisches Arsen: a) stahlgraue, rhomboedrische, b) gelbe, reguläre Form.

2. Amorph (mikrokristallinisch): a) als schwarze, glänzende Masse (Arsenspiegel) oder als graues Pulver und b) als braunschwarzes Pulver.

1. In der beständigen, kristallinischen Modifikation bildet das Arsen stahlgraue, glänzende, spitze Rhomboeder vom spezif. Gew. 5,73. Das spezifische Gewicht des citronengelben, stark nach Knoblauch riechenden Arsendampfes beträgt bei 860° 10,2 (Luft = 1) oder 148,8 (H = 1); hieraus geht hervor, daß das Arsen ebenso wie der

[1]) A. J. **Kunkel** konnte in der Schilddrüse ebensowenig wie in irgend einem Organ eines normalen Tieres Arsen nach den üblichen forensischen Methoden nachweisen.

Phosphor dampfförmig im Molekül 4 At. enthält (s. S. 92 u. 96). Bei 1736° sinkt das spezifische Gewicht des Arsendampfes auf die Hälfte infolge eines Überganges der vieratomigen Arsenmoleküle: As^4, in zweiatomige: As^2.

Wird Arsendampf durch Kohlensäureanhydrid in abgekühlten Schwefelkohlenstoff geleitet, so resultiert eine Lösung des gelben Arsens, aus welcher letzteres beim Abkühlen auf —70° als ein gelbes, kristallinisches Pulver abgeschieden werden kann. Das gelbe Arsen ist mit den Wasserdämpfen flüchtig; im Licht geht es rasch in gewöhnliches Arsen über (H. Erdmann).

2. Die schwarze, bezüglich graue Modifikation des Arsens wird erhalten durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom; hierbei setzt sich dasselbe in der Nähe der erhitzten Stelle deutlich kristallinisch, in einiger Entfernung davon als schwarze, glänzende Masse und noch weiter davon als gelbes Pulver, welches jedoch rasch eine graue Farbe annimmt, ab. Diese beiden, anscheinend identischen Modifikationen, welche nach Retgers nicht amorph, sondern mikrokristallinisch sind, haben ein spezifisches Gewicht von 4,71 und gehen, auf 360° erhitzt, wieder in die gewöhnliche, hexagonal kristallisierte Modifikation über. Ähnliche Arsenmodifikationen scheinen bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Erhitzen gebildet zu werden.

Eine braunschwarze Modifikation des Arsens soll sich durch Reduktion von Arsentrichlorid mit phosphoriger Säure bilden (Geuther). Letztere soll nur ein spezifisches Gewicht von 3,70 besitzen; sie ist vielleicht nur als eine dichtere Form obiger gelben, wenig beständigen Modifikation zu betrachten.

An trockener Luft verändert sich das Arsen nicht, an feuchter überzieht es sich, infolge teilweiser Oxydation, mit einer grauschwarzen Schicht, einem Gemisch von Arsenigsäureanhydrid und Arsen. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsenigsäureanhydrid, unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruches. Bei Luftabschluß erhitzt, verflüchtigt sich das Arsen unverändert, ohne vorher zu schmelzen. Wird das Arsen unter Druck erhitzt, so schmilzt es gegen 480°.

In Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist das Arsen unlöslich, durch Salpetersäure wird es, je nach der Konzentration der Säure und der Dauer der Einwirkung, zu arseniger Säure oder Arsensäure, durch Königswasser zu Arsensäure oxydiert. Konzentrierte Schwefelsäure führt es unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in arsenige Säure über. Mit Ätzalkalien zusammengeschmolzen, liefert das Arsen ein Gemenge von arsenigsaurem Salz und einer Verbindung des Arsens mit dem betreffenden Alkalimetall — Arsenikleber —. Mit den Halogenen verbindet sich das Arsen direkt, und zwar zum Teil unter Licht- und Wärmeentwickelung. Bei erhöhter Temperatur verbindet es sich auch mit den meisten Metallen zu Arsenmetallen oder Arseniden. Das Arsen und fast alle seine Verbindungen zeichnen sich durch starke Giftigkeit aus.

Das Arsen zeigt besonders in seinen Sauerstoffverbindungen den Charakter eines Metalloids, Anionenbildners.

Anwendung. Das Arsen findet hauptsächlich Verwendung zur Darstellung arsenhaltigen Bleies in der Schrotfabrikation. Kleine Mengen des natürlich als Scherbenkobalt vorkommenden oder des durch Sublimation gewonnenen Arsens dienen auch unter dem Namen Fliegenstein zur Bereitung von Fliegenwasser, da dasselbe mit lufthaltigem Wasser übergossen eine teilweise Oxydation zu arseniger Säure erleidet.

Erkennung. Das Arsen ist leicht zu erkennen an dem braunschwarzen, glänzenden Sublimat — Arsenspiegel —, welches dasselbe beim Erhitzen in einem engen, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen liefert, sowie an dem eigentümlichen Knoblauchgeruch, welcher bisweilen schon bei dieser Probe, noch mehr bei dem Erhitzen auf der Kohle in der inneren Lötrohrflamme sich bemerkbar macht.

Wasserstoffverbindungen des Arsens.

AsH^3: Gasförmiger Arsenwasserstoff,
As^4H^2: Fester Arsenwasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff: AsH^3.

Dieses von Scheele im Jahre 1775 entdeckte Gas bildet sich, wenn Wasserstoff im Entstehungsmoment auf arsenige Säure, Arsensäure oder deren Salze einwirkt. Im reinen Zustande wird es erhalten durch Behandlung einer durch Zusammenschmelzen von Zink und Arsen bereiteten Legierung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Spuren von Arsenwasserstoff entstehen neben Arsinen auch bei Einwirkung von Schimmel- und von anderen Pilzen auf arsenhaltige Verbindungen. Die Schädlichkeit arsenhaltiger Tapeten findet hierdurch zum Teil eine Erklärung.

Eigenschaften. Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, **sehr giftiges** Gas vom spezif. Gew. 2,69 (Luft = 1). Bei — 102° verwandelt es sich in eine farblose Flüssigkeit, die bei — 118,9° zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt. Angezündet, verbrennt das Gas mit bläulichweißer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser, kühlt man jedoch die Flamme durch eine hineingehaltene Porzellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsen setzt sich als braunschwarzer Anflug darauf ab (**Arsenflecke**). Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, die an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, so wird dasselbe in Wasserstoff und Arsen, welches sich **hinter** den erhitzten Stellen als glänzender Spiegel (**Arsenspiegel**) ansetzt, zerlegt. Aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen fällt Arsenwasserstoff die Metalle und verwandelt sich dabei in arsenige Säure. Aus sehr konzentrierter neutraler Silbernitratlösung (1 : 1) scheidet der Arsenwasserstoff eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und Silbernitrat: $Ag^3As + 3AgNO^3$, ab (vgl. S. 218). Aus Quecksilberchloridlösung scheidet Arsenwasserstoff einen gelben, bald braun werdenden Niederschlag: $HAs(HgCl)^2$, aus. Der Arsenwasserstoff besitzt kaum noch basische Eigenschaften.

Durch Salpetersäure, Jod und andere oxydierend wirkende Agenzien, sowie durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Arsenwasserstoff zersetzt.

Über die Bedeutung des Arsenwasserstoffs in der gerichtlichen Chemie siehe unter Nachweis des Arsens in toxikologischen Fällen.

Fester Arsenwasserstoff: As^4H^2. Braune, samtartige Masse, zu erhalten durch Zersetzung von Arsennatrium mit Wasser.

Halogenverbindungen des Arsens.

Arsentrichlorid: $AsCl^3$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 2,2 bei 0° und dem Siedepunkt 134°, welche bei — 18° erstarrt. Dasselbe wird erhalten durch Überleiten von trockenem Chlor über gepulvertes Arsen oder durch Destillation eines Gemisches von Kochsalz (3,6 Tle.), Arsenigsäureanhydrid (2 Tle.) und reiner, konzentrierter Schwefelsäure (6,5 Tle.) oder durch Destillation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid (16 Tle.) und Arsen (3 Tle.) in einer mit Vorlage versehenen Retorte. Auch durch Kochen von Lösungen der arsenigen Säure mit Salzsäure wird Arsentrichlorid gebildet und verflüchtigt. Mit wenig Wasser gemischt, bilden sich nach einiger Zeit weiße Nadeln von Arsenoxychlorür: $AsOCl + H^2O$ oder $As(OH)^2Cl$. Viel Wasser verwandelt das Arsentrichlorid in Arsenigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff (Glauber, Selmi u. A.).

Arsentribromid: $AsBr^3$. Farblose, zerfließliche Kristalle. Schmelzpunkt 20 bis 25°; Siedepunkt 220°. Darstellbar durch Eintragen von Arsenpulver in Brom und Destillieren der entstandenen Masse.

Arsentrijodid: AsJ^3. Die als *Arsenum jodatum* bisweilen arzneilich angewendete Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen oder Sublimieren eines innigen Gemisches aus 1 Tl. feingepulverten Arsens und 5,5 Tln. Jod. Auch durch Fällung einer heißen, salzsauren Lösung von Arsenigsäureanhydrid (1 Tl.) mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium (2,5 Tle.) und Auswaschen des abgeschiedenen gelbroten Kristallpulvers mit Salzsäure von 25 Proz. läßt sich das Arsentrijodid darstellen. Rotbraune, in Schwefelkohlenstoff und Äther lösliche und daraus in blätterigen, bei 146° schmelzenden Kristallen zu erhaltende Masse. In Wasser löst sich das Jodarsen unter teilweiser Zersetzung in Jodwasserstoff und arsenige Säure.

Die Reinheit des Jodarsens ergibt sich durch die Flüchtigkeit und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Äther (Plisson, Bette u. A.).

Arsendijodid: As^2J^4, entsteht als kirschrote, kristallinische Masse beim Erhitzen von 1 Tl. Arsen mit 2 Tln. Jod im zugeschmolzenen Rohr auf 230° C. Arsenpentajodid: AsJ^5, entsteht als granatrote, kristallinische Masse beim Zusammenschmelzen von 1 Tl. Arsen und 8,5 Tln. Jod. Die beiden letzteren Jodarsene sind nur wenig beständig.

Arsentrifluorid: AsF^3, wird als farblose, bei 63° C siedende Flüssigkeit erhalten beim Destillieren von 5 Tln. Flußspat, 4 Tln. Arsenigsäureanhydrid und 10 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Arsens.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Arsen zu zwei Oxyden:

As^2O^3 oder As^4O^6: Arsenigsäureanhydrid oder Arsentrioxyd,
As^2O^5: Arsensäureanhydrid oder Arsenpentoxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3AsO^3: Arsenige Säure,
$HAsO^2$: Metarsenige Säure,
H^3AsO^4: Arsensäure,
$H^4As^2O^7$: Pyroarsensäure,
$HAsO^3$: Metaarsensäure.

Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd: As^2O^3 oder As^4O^6.

Molekulargewicht: 198 oder 396 *(196,52* oder *393,04 $H = 1$).*

(In 100 Tln., As: 75,76; O: 24,24.)

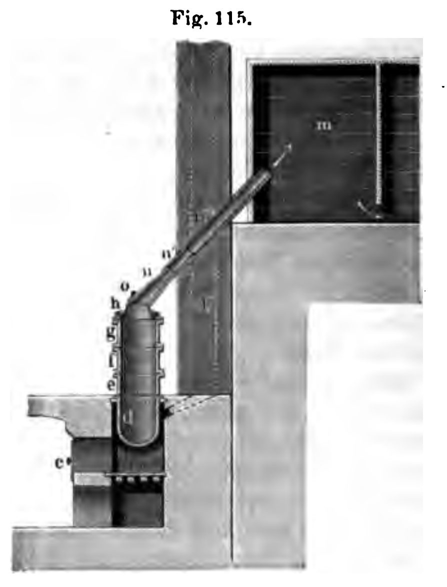
Syn.: *Acidum arsenicosum, Arsenicum album.* Arsenikblumen, Arsenik, weißer Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl.

Geschichtliches. Das Arsenigsäureanhydrid scheint schon im 8. Jahrhundert von Geber durch Erhitzen von Schwefelarsen bei Luftzutritt bereitet worden zu sein. Mit Sicherheit datiert jedoch die Kenntnis desselben erst aus dem 11. Jahrhundert.

Das Arsenigsäureanhydrid findet sich in der Natur als Arsenblüte oder Arsenolith (Oxydationsprodukt des Scherbenkobalts) in regulären Kristallen.

Darstellung. Das Arsenigsäureanhydrid wird in großen Mengen gewonnen durch Rösten (Erhitzen bei Luftzutritt) arsenhaltiger Minerale (namentlich von Arsenkies und Arsenikalkies) und Kondensation der Dämpfe in langen Kanälen (Giftkanälen) oder Kammern (Giftkammern). Das auf diese Weise zum Teil als Nebenprodukt erzielte pulverige Sublimat kommt teils direkt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, teils wird es einer nochmaligen Sublimation in kesselartigen, eisernen Gefäßen unterworfen und gelangt dann als durchscheinende, kompakte Masse — Arsenikglas — zur Verwendung. Zu letzterem Zwecke erhitzt man das rohe Arsenigsäureanhydrid in Kesseln aus graphitarmem Eisen (*d* in Fig. 115), auf welchen mehrere zylindrische eiserne Aufsätze (*e, f, g*) befestigt sind, die durch eine mit Abzugsrohr versehene eiserne Haube mit einer Kammer in Verbindung stehen. Nach beendeter Sublimation findet sich das Arsenigsäureanhydrid zum größten Teil als Arsenikglas in den eisernen Aufsätzen, aus denen es nach dem Erkalten leicht herausgeschlagen werden kann. Ein anderer Teil des Arsenigsäureanhydrids sammelt sich in den Abzugsröhren und den hiermit in Verbindung stehenden Kammern als kristallinisches Pulver — Arsenikmehl — an.

Fig. 115.



Eigenschaften. Das Arsenigsäureanhydrid ist in zwei Modifikationen, amorph und kristallisiert, bekannt. Das im Handel vorkommende Arsenigsäureanhydrid ist meistens das nach vorstehender Methode als Arsenikglas gewonnene amorphe Arsenigsäureanhydrid. Dasselbe bildet glasartige, durchsichtige, vollkommen amorphe Massen

vom spezif. Gew. 3,738[1]). Beim Aufbewahren an feuchter Luft (nicht dagegen in trockener Luft) wird dasselbe, allmählich von außen nach innen zu vorschreitend, undurchsichtig und verwandelt sich schließlich in eine milchweiße, porzellanartige Masse, welche aus kristallinischem Arsenigsäureanhydrid besteht. Gleichzeitig findet dabei eine Verminderung des spezifischen Gewichts statt, indem dasselbe auf 3,699 sinkt. Während ferner das amorphe Arsenigsäureanhydrid vor der Verflüchtigung, welche gegen 200° stattfindet, schmilzt, verdampft die kristallinische Verbindung beim Erhitzen, ohne zuvor zu schmelzen. Schneller als bei der Aufbewahrung geht die amorphe Modifikation in salzsaurer Lösung in die kristallinische über. Wird zu diesem Zwecke das amorphe Anhydrid durch Erwärmen in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit zum Erkalten beiseite gestellt, so bemerkt man im Dunkeln bei der Ausscheidung eines jeden Kristalls ein blitzartiges Leuchten[2]), welches nicht auftritt bei der Umkristallisation der kristallisierten Modifikationen. Umgekehrt läßt sich das kristallinische Anhydrid durch ein längeres Erwärmen auf eine dem Sublimationspunkt nahe Temperatur — etwa 200° — wieder in die amorphe Modifikation verwandeln. Das spezifische Gewicht des Arsenigsäureanhydrids beträgt in Dampfform bei 500 bis 800° C 13,68 (Luft = 1), ein Wert, welcher der Formel As^4O^6 und nicht der gewöhnlich gebrauchten As^2O^3 entspricht. Bei 1800° C beträgt dagegen das spezifische Gewicht des dampfförmigen Arsenigsäureanhydrids 6,84 (Luft = 1), entsprechend der Formel As^2O^3.

Das kristallisierte Arsenigsäureanhydrid tritt in zwei verschiedenen Kristallformen auf, ist also dimorph. Bei der Kondensation seines Dampfes, sowie aus seinen Lösungen in Wasser oder Salzsäure scheidet es sich in glasglänzenden, regulären Oktaedern und Tetraedern ab; zuweilen findet sich jedoch auch das Arsenigsäureanhydrid in den Kanälen der Röstöfen in rhombischen Prismen (nach Des-Cloizeaux monoklinen) vom spezif. Gew. 4,15. In Wasser löst sich das Arsenigsäureanhydrid nur schwierig zu einer schwach sauren, vielleicht das Hydrat desselben: H^3AsO^3, enthaltenden Flüssigkeit auf, aus der sich jedoch beim Verdunsten das Anhydrid: As^2O^3, unverändert wieder abscheidet. Die beiden Modifikationen des Arsenigsäureanhydrids zeigen bezüglich ihrer Löslichkeit einen wesentlichen Unterschied; während das kristallisierte Anhydrid bei 15° und bei eintägiger Berührung sich nur im Verhältnis von 1 : 355 in Wasser löst, bedarf das amorphe zur Lösung auf 1 Tl. nur 108 Tle. Wasser. Bleibt das Arsenigsäureanhydrid unter zeitweiligem Umschütteln wochenlang mit Wasser

---

[1]) Nach C. Winkler beträgt das spezifische Gewicht des amorphen Arsenigsäureanhydrids (unter Petroleum bestimmt) 3,6815, das des kristallinischen Arsenigsäureanhydrids 3,6461.

[2]) Nach neuerer Beobachtung soll dieses Leuchten erst bei der gegenseitigen Berührung und dem dadurch bedingten Zerbrechen der Kristalle eintreten (Triboluminiszenz).

in Berührung, so sind die in Lösung gegangenen Mengen in beiden Fällen wesentlich größere. War dagegen die Lösung in der Siedehitze bereitet und dieselbe dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen worden, so ist 1 Tl. kristallisiertes Arsenigsäureanhydrid in ungefähr 46 Tln. Wasser, 1 Tl. amorphes Arsenigsäureanhydrid in nahezu 30 Tln. Wasser gelöst (A. Buchner). In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff lösen sich nur geringe Mengen des Arsenigsäureanhydrids, größere Mengen werden von Glycerin gelöst. Auch diese Lösungsmittel nehmen von der amorphen Verbindung mehr auf als von der kristallisierten.

Das Arsenigsäureanhydrid verbindet sich mit Jodkalium zu einer weißen, kristallinischen, in etwa 40 Tln. kalten Wassers löslichen Verbindung: $4 As^2O^3 + 2 KJ$, wenn eine Lösung von Kaliumarsenit mit Jodkalium oder mit Jod, oder von Arsenigsäureanhydrid mit Jodkalium zusammengebracht wird. Eine entsprechende Verbindung liefert auch das Bromkalium, nicht dagegen das Chlorkalium (Schiff, Sestini).

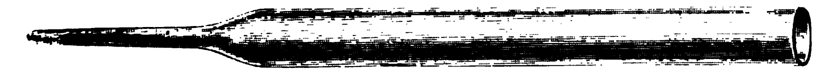
Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff wird das Arsenigsäureanhydrid in Arsenwasserstoff übergeführt (siehe Ausmittelung des Arsens). Wird das Arsenigsäureanhydrid mit rauchender Salzsäure oder mit einem Gemisch aus Chlornatrium und Schwefelsäure destilliert, so geht alles Arsen als Arsenchlorür: $AsCl^3$, über. Aus verdünnterer Salzsäure scheidet es sich unverändert in Oktaedern aus. Heiße, konzentrierte Schwefelsäure löst Arsenigsäureanhydrid in reichlicher Menge; bei raschem Abkühlen scheidet es sich in Kristallen wieder aus. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure in der Hitze wird die kristallisierbare Verbindung $H(AsO)^3S^2O^8$ gebildet. Salpetersäure, Königswasser, die Halogene und andere oxydierend wirkende Stoffe verwandeln das Arsenigsäureanhydrid in Arsensäure.

Sowohl das amorphe, wie auch das kristallinische Arsenigsäureanhydrid wirken als heftige Gifte.

Erkennung. Das Arsenigsäureanhydrid, welches wegen seiner Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit zuweilen Vergiftungen veranlaßt, läßt sich in fester Gestalt leicht erkennen.

Wird ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid langsam in einem unten geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, so sublimiert dasselbe und setzt sich an den kälteren Teilen des Röhrchens in Gestalt kleiner, stark

Fig. 116.

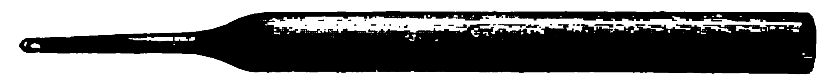


glänzender Oktaeder ab, welche an ihrer charakteristischen Gestalt mit der Lupe oder dem Mikroskop zu erkennen sind.

Bringt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid in die Spitze eines schwer schmelzbaren Glasröhrchens von vorstehender Form (Fig. 116), schiebt darüber einen frisch ausgeglühten Kohlensplitter, bringt diesen

durch Erhitzen zum Glühen und erhitzt dann ebenfalls das in der Spitze des Röhrchens befindliche Arsenigsäureanhydridkörnchen, ohne die Kohle aus der Flamme zu bringen, so setzt sich oberhalb der Kohle ein schwarzer, glänzender Spiegel von Arsen ab, indem das verdampfende Anhydrid durch die glühende Kohle zu Arsen reduziert wird (Fig. 117).

Fig. 117.



Auch beim Erhitzen des Arsenigsäureanhydrids mit der sechsfachen Menge eines vollkommen trockenen Gemisches aus Cyankalium und wasserfreiem Natriumcarbonat in einem unten geschlossenen Glasröhrchen oder in einem, in dem unteren Teile über der Gasflamme ausgezogenen Röhrchen (vgl. Fig. 118 a. S. 393) wird alles Arsen als schwarzer, glänzender Spiegel abgeschieden.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids Schwefelwasserstoffwasser, so tritt nur eine gelbe Färbung ein; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofort in dieser Flüssigkeit einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen: As^2S^3, unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium.

Silbernitratlösung bewirkt in der wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids keine Fällung, sondern nur eine weißliche Trübung; fügt man aber vorsichtig tropfenweise verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber: Ag^3AsO^3, aus, welcher in einem Überschuß von Ammoniak sich wieder löst und auf vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure von neuem zum Vorschein kommt. Ein Überschuß von Salpetersäure löst ihn wieder auf:

$$As^2O^3 + 3H^2O + 6AgNO^3 = 2Ag^3AsO^3 + 6HNO^3.$$

Kocht man die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages längere Zeit, so findet eine Abscheidung von metallischem Silber unter gleichzeitiger Bildung von Arsensäure statt. Das Filtrat liefert daher, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, nun auf Zusatz von Silberlösung einen rotbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4.

Kupfersulfatlösung erzeugt nach vorsichtigem Zusatz von etwas verdünnter Kalilauge in den Lösungen des Arsenigsäureanhydrids einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer: $CuHAsO^3$:

$$As^2O^3 + 3H^2O + 2CuSO^4 = 2CuHAsO^3 + 2H^2SO^4.$$

Ein Überschuß von Kalilauge löst denselben mit blauer Farbe wieder auf und bewirkt beim Erhitzen der Mischung eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Ähnlich verhält sich Fehlingsche Kupferlösung.

Erwärmt man eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salzsäure auf einem blanken Kupferblech, so bildet sich selbst bei starker Verdünnung ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer.

Versetzt man die wässerige oder salzsaure Lösung des Arsenigsäureanhydrids mit dem zwei- bis dreifachen Volum Bettendorfschen Reagens (s. dort), so scheidet sich allmählich braunschwarzes Arsen aus.

Erhitzt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid mit der drei- bis vierfachen Menge trockenen Kalium- oder Natriumacetats in einem unten geschlossenen Glasröhrchen, so entwickelt sich ein äußerst widriger Geruch des giftigen Kakodyloxyds (Alkarsins): $(CH^3)^4As^2O$:

$$As^2O^3 + 4(CH^3{-}CO.OK) = (CH^3)^4As^2O + 2K^2CO^3 + 2CO^2.$$

Kaliumchromat, Kaliumpermanganat und Goldchlorid werden in saurer Lösung durch Arsenigsäureanhydrid reduziert. Durch Magnesiamixtur (s. S. 367) wird die verdünnte Lösung des Arsenigsäureanhydrids bei Gegenwart von viel Salmiak nicht gefällt (Unterschied von der Arsensäure). Kalkwasser scheidet weißes, in überschüssiger Arsenigsäureanhydridlösung, in Mineralsäuren und in Chlorammonium lösliches arsenigsaures Calcium ab.

Anwendung. Das Arsenigsäureanhydrid dient zur Tötung schädlicher Tiere, zur Darstellung von Schweinfurter Grün, sowie von anderen Arsenverbindungen.

Prüfung. Zu medizinischen Zwecken soll nur das resublimierte, glasige oder porzellanartige Arsenigsäureanhydrid zur Verwendung kommen. Die Reinheit desselben ergibt sich durch die vollständige Flüchtigkeit und die Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Ammoniak. Die Abwesenheit von Schwefelarsen und Antimonoxyd dokumentiert sich durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, daß man eine Probe des Arsenigsäureanhydrids mit der zwei- bis dreifachen Menge reinen Kaliumcarbonats und der zehnfachen Menge Wasser kocht und die Lösung heiß in stark ammoniakalische Silbernitratlösung filtriert. Es darf keine Schwärzung von reduziertem Silber (Antimonoxyd) oder gebildetem Schwefelsilber (Schwefelarsen) eintreten. Auch erleide die Lösung des Arsenigsäureanhydrids in Ammoniak auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure keine Gelbfärbung infolge einer Ausscheidung von Schwefelarsen.

Um den Gehalt des käuflichen Arsenigsäureanhydrids an As^2O^3 quantitativ zu bestimmen, löse man 0,3 bis 0,5 g des zu prüfenden Arsenigsäureanhydrids unter Zusatz der drei- bis vierfachen Menge Natriumbicarbonats in Wasser und titriere die erkaltete Lösung nach Zusatz von etwas Stärkelösung und gepulvertem Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung (vgl. S. 245). 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,0127 g J entspricht 0,00495 g As^2O^3.

Arsenige Säure: H^3AsO^3. Die arsenige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; aus der wässerigen Lösung des Anhydrids, welche jedenfalls, wie sich durch ihre schwach saure Reaktion dokumentiert, arsenige Säure enthält, scheidet sich Arsenigsäureanhydrid unverändert wieder ab. Diese Lösung enthält schwache, farblose Anionen, und zwar anscheinend das dreiwertige Anion $AsO^{3'''}$, neben $HAsO^{3''}$ und $H^2AsO^{3'}$. In ihren Salzen, welche bei der Behandlung des Anhydrids mit starken Basen entstehen, tritt die arsenige Säure als eine schwache dreibasische Säure: $As(OH)^3$, orthoarsenige Säure, oder als eine schwache einbasische Säure: $AsO.OH$, metarsenige Säure, $(H^3AsO^3{-}H^2O)$, auf. Diese Salze werden Arsenite, bezüglich Metarsenite genannt. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser

löslich, die der übrigen Metalle unlöslich, löslich aber in verdünnten Mineralsäuren. Die löslichen neutralen Salze der arsenigen Säure geben mit Silberlösung einen gelben, mit Kupferlösung einen gelbgrünen und mit Eisenchloridlösung einen rotbraunen Niederschlag. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder die Halogene, führen die arsenige Säure in Arsensäure über.

Auch beim Stehen der Lösung des Arsenigsäureanhydrids in Kali- oder Natronlauge an der Luft wird etwas Arsensäure gebildet. Aus den Lösungen des Arsenigsäureanhydrids in den Auflösungen der Alkalicarbonate scheidet es sich zuweilen unverändert wieder aus.

Arsensäureanhydrid, Arsenpentoxyd: As^2O^5, wird durch Erhitzen der Arsensäure bis zur dunkeln Rotglut als eine weiße, schmelzbare, glasartig erstarrende Masse erhalten:

$$2\,H^3AsO^4 = As^2O^5 + 3\,H^2O.$$

Bei stärkerer Glühhitze zerfällt es in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff:

$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2\,O.$$

Durch Verbrennen von Arsen im Sauerstoff wird kein Arsensäureanhydrid, sondern nur Arsenigsäureanhydrid gebildet. In Wasser löst sich das Arsensäureanhydrid langsam zu Arsensäure auf.

Arsensäure: H^3AsO^4 (Arseniksäure, Orthoarsensäure, *Acidum arsenicicum*). Die Darstellung der Arsensäure geschieht durch Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure, bis die Entwickelung rotbrauner Dämpfe aufhört (vgl. S. 340), und Verdunstenlassen der durch wiederholtes Eindampfen von Salpetersäure befreiten Lösung. Aus der sirupartigen Flüssigkeit scheidet sie sich bei niedriger Temperatur in kleinen rhombischen Tafeln oder Prismen ab: $2\,H^3AsO^4 + H^2O$, welche an der Luft zerfließen und bei 100° ihr Kristallwasser abgeben. Die Arsensäure ist eine dreibasische, der Phosphorsäure sehr ähnliche Säure. Die meisten ihrer, als Arsenate bezeichneten Salze sind isomorph mit den entsprechenden Phosphaten. In wässeriger Lösung enthält die Arsensäure das dreiwertige Anion $AsO^{4'''}$ neben $HAsO^{4''}$ und $H^2AsO^{4'}$; diese Ionen sind jedoch schwächer als die entsprechenden Ionen der Phosphorsäure (s. S. 377).

Gegen naszierenden Wasserstoff und gegen Bettendorfsches Reagens verhält sich die Arsensäure wie das Arsenigsäureanhydrid. Wirkt Schwefelwasserstoff im raschen, anhaltenden Strome auf Arsensäure ein, so entsteht langsam Arsenpentasulfid: As^2S^5, jedoch ausschließlich nur dann, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält und auf dem Wasserbade erwärmt wird:

$$2\,H^3AsO^4 + 5\,H^2S = As^2S^5 + 8\,H^2O.$$

Als Zwischenprodukte werden hierbei nach Mac-Cay Sulfarsensäuren: H^3AsO^3S, $H^3AsO^2S^2$, H^3AsOS^3 und H^3AsS^4, gebildet. Beim langsamen Einleiten von Schwefelwasserstoff in Arsensäurelösung oder in die angesäuerte Lösung von Arsenaten verläuft, da die Arsensäure nur so wenig $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen liefert, daß die S'-Ionen des Schwefelwasserstoffs ohne weiteres nicht ausreichen, um As^2S^5 zu bilden, neben obiger Reaktion noch nachstehender Prozeß:

$$2\,H^3AsO^4 + 2\,H^2S = 2\,H^3AsO^3 + 2\,H^2O + 2\,S$$
$$2\,H^3AsO^3 + 3\,H^2S = As^2S^3 + 6\,H^2O.$$

Schweflige Säure, Eisenchlorür, Oxalsäure und andere reduzierende Stoffe führen beim Erhitzen die Arsensäure in arsenige Säure über.

Silbernitrat fällt aus den Lösungen der neutralen arsensauren Salze rotbraunes arsensaures Silber: Ag^3AsO^4; Kupfersulfat blaues arsensaures Kupfer: $CuHAsO^4$; Bleizucker weißes arsensaures Blei: $Pb^3(AsO^4)^2$; Eisen-

chlorid gelbliches arsensaures Eisenoxyd: $Fe^2(AsO^4)^2$. Magnesiamixtur (s. S. 367) erzeugt in den Lösungen der Arsensäure und ihrer Salze einen körnig kristallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium: $NH^4MgAsO^4 + 6H^2O$, welcher in seinem Äußeren vollkommen dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Auch Ammoniummolybdat erzeugt in salpetersaurer Lösung, jedoch erst beim Erwärmen mit Arsensäure, einen gelben, der Phosphorsäureverbindung (s. S. 367) sehr ähnlichen Niederschlag.

Bei der Überführung des Arsenigsäureanhydrids in Arsensäure durch Salpetersäure scheinen intermediär Verbindungen von Arsenigsäureanhydrid und Arsensäure gebildet zu werden.

Beim Erhitzen der Arsensäure auf 180° verliert sie Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende Kristalle von Pyroarsensäure: $H^4As^2O^7$:

$$2H^3AsO^4 = H^2O + H^4As^2O^7.$$

Letztere geht sodann bei 200° in eine weiße, perlmutterglänzende Masse von Metarsensäure: $HAsO^3$, über (Kopp):

$$H^4As^2O^7 = H^2O + 2HAsO^3.$$

Sowohl die Pyroarsensäure, als auch die Metarsensäure gehen beim Zusammenbringen mit Wasser sofort wieder in Arsensäure über, unterscheiden sich also hierdurch von den entsprechenden Verbindungen des Phosphors, welche auch in wässeriger Lösung bestehen können. Dasselbe gilt von den Salzen dieser Säuren.

Bei dunkler Rotglut geht die Metarsensäure in Arsensäureanhydrid: As^2O^5, über, welches schließlich bei starker Glühhitze in Arsenigsäureanhydrid: As^2O^3, und Sauerstoff zerfällt:

$$2HAsO^3 = As^2O^5 + H^2O$$
$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2O.$$

Anwendung. Die Arsensäure, von Scheele 1775 entdeckt, diente früher als Oxydationsmittel bei der Darstellung des Fuchsins.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Arsen in drei verschiedenen Verhältnissen:

As^2S^2: Zweifach-Schwefelarsen oder Arsendisulfid,
As^2S^3: Dreifach-Schwefelarsen oder Arsentrisulfid,
As^2S^5: Fünffach-Schwefelarsen oder Arsenpentasulfid.

Zweifach-Schwefelarsen, Arsendisulfid: As^2S^2.

Molekulargewicht: 214 *(212,46 H = 1)*.

(In 100 Tln., As: 70,09; S: 29,91.)

Syn.: Realgar, Sandarach, Arsenrubin, rotes Arsenglas.

Geschichtliches. Von den Verbindungen des Arsens sind die mit Schwefel am längsten bekannt, jedoch wurde gelbes und rotes Schwefelarsen im Altertum nicht unterschieden. Beide finden unter den Namen: Sandarach und Arsenikon in den Schriften von Aristoteles, Dioskorides, Plinius und anderen eingehendere Beschreibung. Geber scheint im 8. Jahrhundert rotes und gelbes Schwefelarsen zuerst voneinander unterschieden zu haben.

Darstellung. Das rote Schwefelarsen wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von 15 Tln. Arsen und 6,5 Tln. Schwefel oder durch

Sublimation eines Gemisches aus 4 Tln. Arsenigsäureanhydrid und 2 Tln. Schwefel:

$$2As + 2S = As^2S^2$$
$$2As^2O^3 + 7S = 2As^2S^2 + 3SO^2.$$

Die Hauptmenge dieser Verbindung wird jedoch in den Arsenwerken durch direkte Sublimation eines Gemisches aus Arsenkies und Schwefelkies dargestellt:

$$\underset{\text{Arsenkies}}{(FeS^2 + FeAs^2)} + \underset{\text{Schwefelkies}}{2FeS^2} = As^2S^2 + \underset{\text{Schwefeleisen.}}{4FeS}$$

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende rote Schwefelarsen bildet rubinrote, monokline Prismen vom spezif. Gew. 3,54, das künstliche dunkelrote, an den Kanten durchscheinende, glasige Massen, die meistenteils keine konstante Zusammensetzung haben. In Wasser ist die reine Verbindung unlöslich, löslich dagegen in Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelammonium. An der Luft erhitzt, schmilzt das Zweifach-Schwefelarsen zunächst und verbrennt alsdann zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid.

Das Realgar diente früher als Malerfarbe; jetzt findet es in der Gerberei und zur Darstellung von Weißfeuer Verwendung. (24 Tle. Salpeter, 2 Tle. Realgar, 7 Tln. Schwefel.)

Dreifach-Schwefelarsen, Arsentrisulfid: As^2S^3.

Molekulargewicht: 246 *(244,29 H = 1)*.

(In 100 Tln., As: 60,98; S: 39,02.)

Syn.: Auripigment, Operment, Rauschgelb.

Darstellung. Diese Verbindung läßt sich künstlich, ähnlich wie das Realgar, durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. Arsen und 4 Tln. Schwefel, oder durch Sublimation von 4 Tln. Arsenigsäureanhydrid mit 3 Tln. Schwefel bereiten:

$$2As + 3S = As^2S^3$$
$$2As^2O^3 + 9S = 2As^2S^3 + 3SO^2.$$

Auch durch Ausschmelzen des natürlich vorkommenden Auripigments, oder durch Destillation entsprechender Mengen von Arsenkies und Schwefelkies, oder durch Zusammenschmelzen von Realgar mit Schwefel, oder durch Fällung einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsenigsäureanhydrid mit Schwefelwasserstoff kann man dasselbe bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende gelbe Schwefelarsen findet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen oder Prismen vom spezif. Gew. 3,46; das künstlich dargestellte bildet gelbe, amorphe Massen mit glasigem Bruch oder ein citronengelbes Pulver. Im vollkommen reinen Zustande ist das Arsentrisulfid nicht giftig. Dasselbe schmilzt leicht zu einer roten Flüssigkeit und läßt sich unzersetzt destillieren. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid. In den Lösungen der Sulfhydrate und der Schwefelmetalle löst es sich leicht auf unter Bildung von Sulfosalzen, bzw. des komplexen, dreiwertigen Anions $AsS^{4'''}$, z. B.:

$$As^2S^3 + 6(NH^4)HS = 2As(NH^4)^3S^3 + 3H^2S.$$

Die Lösungen der sulfarsenigsauren Salze lassen auf Zusatz von Säuren wieder unverändertes Schwefelarsen ausfallen:

$$2As(NH^4)^3S^3 + 6HCl = As^2S^3 + 3H^2S + 6NH^4Cl.$$

iche kolloidale Sulfid in die gewöhnliche, wasserunlösliche Modi- über. Essigsäure, Borsäure und Kohlensäure bewirken jedoch diese dlung nicht.

ı Arsentrisulfid diente früher unter dem Namen Königsgelb als rbe. Gegenwärtig findet es im beschränkten Maße Anwendung als nittel, als Enthaarungsmittel (gemengt mit gelöschtem Kalk), sowie luktion von Indigo.

·üfung. Die Prüfung der in ihrer Zusammensetzung schwankenden ıen Schwefelverbindungen des Arsens, welche fast immer größere oder re Mengen von Arsenigsäureanhydrid enthalten, beschränkt sich auf ıittelung der vollständigen Flüchtigkeit.

ünffach-Schwefelarsen, Arsenpentasulfid: As^2S^5, entsteht usammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Schwefel, sowie durch Zer- des sulfarsensauren Natriums: $Na^3AsS^4 + 8H^2O$, durch Salzsäure:

$$2\,Na^3AsS^4 + 6\,HCl = As^2S^5 + 6\,NaCl + 3\,H^2S.$$

Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Arsensäurelösung ; Arsenpentasulfid nur unter bestimmten Versuchsbedingungen (siehe

In seinen Eigenschaften ist das Fünffach-Schwefelarsen dem Arsen- l sehr ähnlich. Frisch gefällt, löst sich dasselbe in Ammoniak zu elb gefärbten, beim Stehen oder Erwärmen farblos werdenden Flüssig- elche sulfarsensaures Ammonium: $(NH^4)^3AsS^4$, sulfooxyarsensaures Am- ı: $(NH^4)^3AsO^3S$, und disulfooxyarsensaures Ammonium: $(NH^4)^3AsO^2S^2$, Ähnlich verhalten sich Kali- und Natronlauge (Weinland).

kennung. Die sämtlichen Schwefelverbindungen des Arsens werden lurch ihr Verhalten gegen Cyankalium und Soda in der Hitze erkannt, ie unter Bildung von Schwefelcyankalium zu Arsen reduziert werden. ı diesem Behufe mischt man 1 Tl. trockenen Schwefelarsens innig mit 'yankalium und 3 Tln. trockenen Natriumcarbonats, bringt das Ge- in den unteren Teil eines über der Gasflamme ausgezogenen Röhr- (Fig. 118), wischt deren oberen Teil sorgfältig mit Fließpapier aus

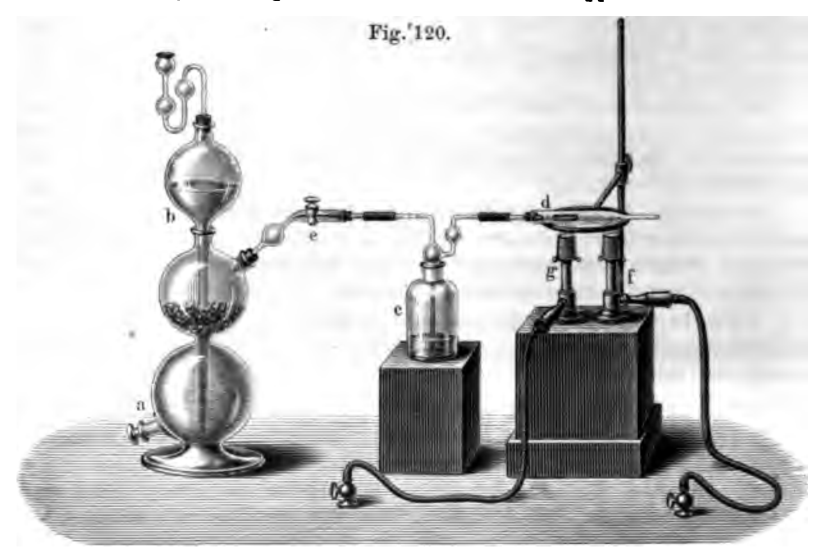
einige Zeit auf starker Rotglut. Das reduzierte Arsen sublimiert und bildet über dem engeren Teile des Röhrchens einen Arsenspiegel (Fig. 119).

Fig. 119.



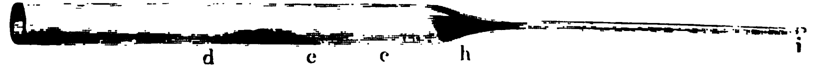
An Stelle des Natriumcarbonats kann auch Calciumcarbonat oder gepulverter Magnesit verwendet werden.

Etwas empfindlicher wird diese an Schärfe dem Verfahren von Marsh (s. S. 398) weit nachstehende Reaktion, wenn man sie nach den Angaben von Fresenius und Babo in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid vornimmt. Fig. 120 zeigt den hierzu erforderlichen Apparat. Das in einem



Kippschen Apparat aus Marmor und Salzsäure in einem langsamen Strome entwickelte Kohlensäureanhydrid wird durch die in der Waschflasche *c* befindliche konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und gelangt von hier aus in das aus schwer schmelzbarem Glase gefertigte Reduktionsrohr *d*. Um das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefelarsen nach dem Verfahren von Fresenius und Babo zu kennzeichnen, erwärmt man dasselbe mit Ammoniak, verdunstet das Filtrat unter Zusatz von etwas reinem Natriumcarbonat und verreibt den Rückstand mit der acht- bis zehnfachen Menge eines Gemisches aus 1 Tl. Cyankalium und 3 Tln. wasserfreien Natriumcarbonats. Dieses gut ausgetrocknete Gemisch wird alsdann mittels rinnenförmig zusammengebogenen Kartenblattes in das Reduktionsrohr zwischen *d* und *e* (Fig. 121) gebracht, die Luft aus dem Apparate durch Kohlen-

Fig. 121.



säureanhydrid vollständig ausgetrieben und das Gemenge zunächst auf das sorgfältigste ausgetrocknet. Letzteres geschieht, indem man das Rohr

seiner ganzen Länge nach mit einer Flamme gelinde erwärmt. Ist dies erreicht, so erhitzt man das Rohr bei *c* zum schwachen Glühen und erst dann mit einer zweiten Flamme von *d* nach *e* fortschreitend das Gemenge. Ist Arsen in dem Gemische vorhanden, so bildet sich alsbald bei *h* ein Arsenspiegel, während gleichzeitig kleine Mengen von Arsen entweichen und sich durch den eigentümlichen Knoblauchgeruch bemerkbar machen. Nach dem Verfahren von Fresenius und Babo lassen sich im günstigen Falle nur 0,5 mg As^2S^3 durch Bildung eines Arsenspiegels zum Nachweis bringen.

Da das schwer schmelzbare Glas, aus welchem das Reduktionsrohr anzufertigen ist, bisweilen geringe Mengen von Arsen enthält, so empfiehlt es sich, das Gemenge aus Schwefelarsen, Soda und Cyankalium nicht direkt im Reduktionsrohre, sondern in einem kleinen Porzellanschiffchen, welches man, beschickt mit jener Mischung, in das Reduktionsrohr einschiebt, zu erhitzen.

Antimonverbindungen werden unter obigen Bedingungen zwar zu Antimon reduziert, jedoch entsteht dabei kein Antimonspiegel.

Sulfarsenite und Sulfarseniate.

(Thioarsenite und Thioarseniate.)

Wie bereits oben erwähnt, wird das Arsentrisulfid von den Lösungen der Sulfhydrate und der Schwefelmetalle unter Bildung von Sulfosalzen leicht aufgelöst. Letztere entsprechen teils der Formel M^3AsS^3: Orthosulfarsenite, teils der Formel $MAsS^2$: Metasulfarsenite (M = einwertiges Metall). Einige Sulfarsenite entsprechen in ihrer Zusammensetzung auch der Formel $M^4As^2S^5$: Disulfarsenite; letztere können als eine Vereinigung von Ortho- und Metasulfarseniten: $M^3AsS^3 + MAsS^2$, aufgefaßt werden. Die diesen Sulfarseniten entsprechenden sulfarsenigen Säuren H^3AsS^3: orthosulfarsenige Säure, und $HAsS^2$: metasulfarsenige Säure, sind im freien Zustande nicht bekannt. Die Salze M^3AsS^3 entstehen beim Auflösen von Arsentrisulfid in den Lösungen der Sulfhydrate, die Salze $M^4As^2S^5$ durch Auflösen des Arsentrisulfids in den Lösungen der Metallsulfide oder durch Wechselwirkung von löslichen Sulfarseniten mit Metallsalzlösungen (Berzelius). Die Salze, $MAsS^2$, werden nach Nilson auch bei der Einwirkung der Sulfhydrate auf Arsentrisulfid gebildet:

$$As^2S^3 + 6(NH^4)HS = 2(NH^4)^3AsS^3 + 3H^2S$$
$$As^2S^3 + 2(NH^4)^2S = (NH^4)^4As^2S^5$$
$$As^2S^3 + 2KSH = 2KAsS^2 + H^2S.$$

Die Sulfarsenite der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich, die der Schwermetalle in Wasser unlöslich, durch Salzsäure werden sie unter Abscheidung von Arsentrisulfid: As^2S^3, zersetzt.

Die Sulfarseniate entsprechen nach Berzelius den Formeln M^3AsS^4: Orthosulfarseniate, $M^4As^2S^7$: Pyrosulfarseniate, und $MAsS^3$: Metasulfarseniate. Die den Sulfarseniaten entsprechenden freien Sulfarsensäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt; aus den Lösungen obiger Sulfarseniate wird durch Säuren Arsenpentasulfid: As^2S^5, gefällt. Die Sulfarseniate entstehen durch Digestion von Fünffach-Schwefelarsen oder von einem Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel mit gelösten Schwefelmetallen, sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung der Arseniate, z. B.:

$$As^2S^5 + 3Na^2S = 2Na^3AsS^4$$
$$Na^3AsO^4 + 4H^2S = Na^3AsS^4 + 4H^2O$$
$$2Na^2HAsO^4 + 7H^2S = Na^4As^2S^7 + 8H^2O.$$

Die Sulfarseniate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser mit gelber oder roter Farbe löslich, die der Schwermetalle dagegen in Wasser unlöslich. Durch Auflösen des Arsenpentasulfids in Schwefelmetalllösungen werden zunächst Pyrosulfarseniate gebildet, die durch Zusatz von Alkohol jedoch in Ortho- und Metasulfarseniate gespalten werden.

Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Die Verbindungen des Arsens zählen mit wenigen Ausnahmen zu den Giften, namentlich ist, wie bereits erwähnt, das Arsenigsäureanhydrid ein äußerst giftig wirkender Stoff. Die weiße Farbe desselben, die fast völlige Geschmacklosigkeit und die verhältnismäßige Leichtigkeit, mit welcher dasselbe dem Publikum als Ratten- oder Fliegengift zugänglich ist, sind nicht selten die Ursache von absichtlichen und unabsichtlichen Vergiftungen.

Die Kadaver der mit Arsenverbindungen vergifteten Tiere oder Menschen gehen häufig sehr langsam in Fäulnis über; unter Umständen erleiden sie sogar eine Mumifikation. Die Arsenverbindungen gehen leicht in das Blut über und verbreiten sich von hier aus durch den ganzen Körper. Als Untersuchungsobjekte kommen in erster Linie in Betracht: Erbrochenes, der Magen und sein Inhalt, der Darmkanal, die Leber, die Milz und das Blut. Das Arsen ist in den Kadavern noch nach sehr langer Zeit nachweisbar.

Ehe man zur Ausführung einer Untersuchung auf Arsen schreitet, hat man sich zunächst davon zu überzeugen, daß auch alle hierbei zur Verwendung kommenden Reagenzien absolut frei von Arsen sind. Dasselbe geschieht, wie bereits früher bei den reinen Mineralsäuren erörtert wurde, durch geeignete Behandlung in dem weiter unten zu beschreibenden Marshschen Apparat. Diese Prüfung ist in dem über die Untersuchung abzufassenden Protokoll ausdrücklich zu erwähnen.

Bei einer Vergiftung mit Arsenigsäureanhydrid oder mit gediegenem Arsen, sogenanntem Fliegenstein, wird man in manchen Fällen, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Stoffe, in dem Inhalte des Magens oder Darmes, in dem Erbrochenen oder den Resten von Speisen und Getränken bereits kleine weiße oder schwarze Körnchen mit Hilfe der Lupe entdecken und mit der Pinzette auslesen können. Diese Körnchen sind dann, nachdem sie mit wenig Wasser abgespült und hierauf getrocknet worden sind, nach den unter Arsen und Arsenigsäureanhydrid angegebenen Reaktionen näher zu kennzeichnen.

Ist es nicht gelungen, Arsenigsäureanhydrid oder Fliegenstein in fester Form aufzufinden, so sind die zur Untersuchung vorliegenden Substanzen weiter in nachstehender Weise zu prüfen.

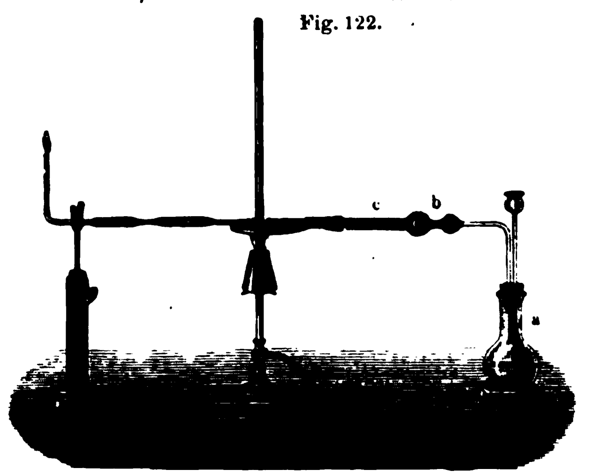
A. Nachweis im Marshschen Apparat. Zunächst ist für den weiteren Nachweis des Arsens die organische Substanz zu zerstören, wozu man sich am geeignetsten des Verfahrens von Fresenius und Babo bedient:

Die möglichst zerkleinerten Untersuchungsobjekte (Magen, Mageninhalt, Darm, Speisereste usw.) werden zu diesem Behufe in einem mit Steigrohr versehenen Kolben oder in einer Porzellanschale mit Wasser zu einem gleichmäßigen, dünnen Brei angerührt, dieser wird hierauf mit so viel reiner, arsenfreier Salzsäure vom spezif. Gew. 1,124 versetzt, als etwa Trockensubstanz in der Masse vorhanden ist, und schließlich das Gemisch, nachdem zuvor noch etwas konzentrierte Lösung von Kaliumchlorat zugefügt ist, im Wasserbade erwärmt. Hat die Masse die Temperatur des Bades angenommen, so fügt man von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchloratlösung zu, bis das Untersuchungsobjekt eine gleichartige, dünnflüssige, nur durch Fett-

tropfen und wenige Flocken organischer Substanz getrübte, gelbe Flüssigkeit bildet. Ist dieser Punkt erreicht, so fügt man noch etwas Kaliumchloratlösung zu und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Chlor nahezu verchwunden ist. Die letzten Reste des freien Chlors sind zweckmäßig durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid zu beseitigen. Die hierauf filtrierte, auf etwa 60 bis 70° erwärmte Flüssigkeit ist alsdann mit arsenfreiem Schwefelwasserstoffgas (s. S. 198 [1]) zu sättigen und lose verschlossen an einem mäßig warmen Orte 24 Stunden beiseite zu stellen. Hierauf wird nochmals Schwefelwasserstoff unter den gleichen Bedingungen eingeleitet und die Flüssigkeit mehrere Tage lang sich selbst überlassen, um sicher zu sein, daß das als Arsensäure vorhandene Arsen zu arseniger Säure reduziert und letztere als Schwefelarsen gefällt ist. Ein Zusatz einer geringen Menge von Eisenchloridlösung erleichtert die Abscheidung des Schwefelarsens, dagegen sind Zusätze reduzierend wirkender Agenzien, wie schwefliger Säure, Oxalsäure, Natriumthiosulfat usw., zu vermeiden.

In die in obiger Weise mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit ist hierauf CO^2 einzuleiten, bis sie nur noch schwach nach Schwefelwasserstoff

Fig. 122.



riecht, um kleine Mengen etwa noch gelösten Schwefelarsens abzuscheiden. Der entstandene Niederschlag [2]) wird nach dem Absetzen durch ein kleines Filter abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mit erwärmtem, verdünntem Ammoniak, welches das Schwefelarsen leicht löst, behandelt. Die ammoniakalische Lösung ist alsdann in einer Porzellanschale zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand so oft mit möglichst konzentrierter oder rauchender, reiner, arsenfreier Salpetersäure zu befeuchten und einzudampfen, bis eine vollständig klare Lösung erzielt ist. Um die in der so erhaltenen Flüssigkeit noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen, fügt man etwas

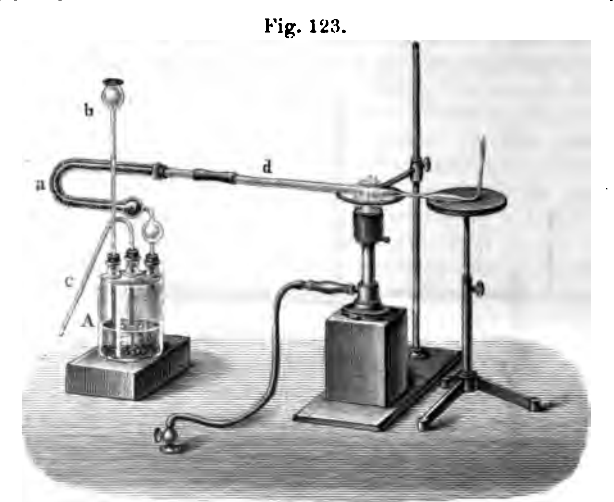
[1]) Um das Schwefelwasserstoffgas auf Arsen (Arsenwasserstoff) zu prüfen, leite man 20 bis 30 Liter desselben zunächst durch konzentrierte Natronlauge und sodann in Salpetersäure von 30 Proz. HNO^3. Die Salpetersäure werde hierauf eingedampft, der Rückstand mit reiner konzentrierter Schwefelsäure zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt und schließlich im Marshschen Apparat auf Arsen geprüft.

[2]) Auch bei Abwesenheit von Arsen usw. pflegt durch H^2S unter obigen Bedingungen ein geringer, gelbbrauner, meist in $(NH^4)^2S$ löslicher Niederschlag von Schwefel und schwefelhaltiger organischer Substanz zu entstehen.

reine konzentrierte Schwefelsäure zu und dampft vorsichtig auf dem Sandbade oder Drahtnetze so weit ein, bis sich starke, weiße Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu verflüchtigen anfangen. Die auf diese Weise erhaltene, das Arsen als Arsensäure enthaltende Lösung ist in erster Linie in kleinen Mengen in dem Marshschen Apparat auf Arsen zu prüfen und der Rest davon dann eventuell zu weiteren Reaktionen zu verwenden.

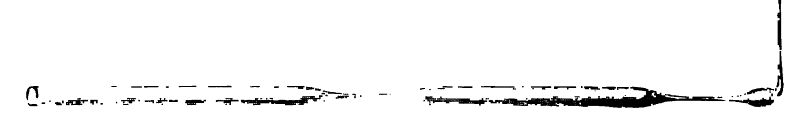
Der zuerst von Marsh (1836) konstruierte und besonders von Berzelius verbesserte Apparat (Fig. 122 a. v. S.) besteht aus einem mit Trichterröhre versehenen Wasserstoffentwickelungsapparat, dessen Gasentbindungsrohr zunächst mit einem Kugelrohr in Verbindung steht, in welchem sich bei *b* etwas Watte, bei *c* ein Gemisch aus Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat und Chlorcalcium befinden, um Feuchtigkeit und Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. An Stelle dieses geraden Trockenrohres kann auch ein U-förmig gebogenes, sogenanntes Chlorcalciumrohr verwendet werden (Fig. 123).

Fig. 123.



Dieses Trockenrohr steht weiter in Verbindung mit einer an mehreren Stellen ausgezogenen, in eine feine Spitze endenden, aus schwer schmelzbarem Glase gefertigten Reduktionsröhre (Fig. 124), welche ungefähr die in Fig. 125 an-

Fig. 124.



gedeutete Weite und Form hat. Ehe der Apparat zur eigentlichen Prüfung des Untersuchungsobjektes verwendet wird, sind die erforderlichen Reagenzien: Zink, Wasser und Schwefelsäure, auf ihre vollständige Reinheit von Arsen zu prüfen. Zu diesem Zwecke bringt man in den Entwickelungskolben reines, granuliertes Zink, übergießt es mit etwas destilliertem Wasser, um das Trichterrohr abzusperren, und fügt dann durch letzteres in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch aus 1 Tl. reiner Schwefelsäure und 3 Tln. Wasser zu. Ist nach einiger Zeit die Luft durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas aus dem Apparat verdrängt, so erhitzt

Fig. 125.

reduziert werden, ohne daß Arsen vorhanden ist, so z. B. durch Phos-
asserstoff, gebildet aus dem in dem Zink häufig in Spuren vorhandenen horzink, ja sogar auch durch reines Wasserstoffgas allein.

Hat man sich in der angegebenen Weise von der Abwesenheit von in dem Zink und der Schwefelsäure überzeugt, so gießt man einen ıen Teil der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichter-
in den Wasserstoffentwickelungskolben, erhitzt das Reduktionsrohr an ːren Stellen — vor jeder Verengung — zum schwachen Glühen und das entweichende Gas in eine neutrale Lösung von Silbernitrat. Ist fenge des vorhandenen Arsens nicht zu gering, so bildet sich nach ːr Zeit hinter den erhitzten Stellen, und zwar besonders in den Ver-
ıgen des Reduktionsrohres, ein braunschwarzer Anflug, der sich allmäh-
n einen mehr oder minder starken, glänzenden Arsenspiegel ver-
ːlt. Sollte selbst nach längerem Erhitzen kein Arsenspiegel oder nur hwacher Anflug von Arsen entstehen, so gießt man von neuem etwas er zu untersuchenden Flüssigkeit in das Entwickelungsgefäß und fährt , unter Abkühlung der verengten Stellen[1]), so lange fort, bis nötigen-
lie ganze Menge eingetragen ist, da man bei dem Nachweise des Arsens lie Erzeugung eines Arsenspiegels in erster Linie bedacht nuß. Der Arsenspiegel verdankt seine Entstehung in dem Reduktions-
dem Umstande, daß das gebildete Arsenwasserstoffgas beim Durchgang die glühende Stelle des Rohres in Wasserstoff und Arsen[2]) gespalten welches sich dann in der kälteren, ev. abgekühlten Verengung desselben t:

$$AsH^3 = As + 3H.$$

Sollte ein solcher Arsenspiegel in dem Reduktionsrohre nach kürzerer ängerer Zeit in genügender Stärke erhalten worden sein, so dreht man m Erhitzen des Rohres verwendeten Flammen allmählich aus und ent-
t das ausströmende Wasserstoffgas an der Spitze desselben. Das etwa ndene Arsenwasserstoffgas, welches bei dem Entzünden zu Arsenig-
ınhydrid oxydiert wird:

damit derartig abgekühlt, daß nur der Wasserstoff des etwa vorhandenen Arsenwasserstoffgases verbrennt, das Arsen sich dagegen in braunen oder braunschwarzen Flecken auf dem Schälchen ablagert — **Arsenflecke**:

$$2\,AsH^3 + 3\,O = 2\,As + 3\,H^2O.$$

Sollte auch von diesen Arsenflecken auf der Innenfläche von Porzellanschälchen eine zur weiteren Charakterisierung genügende Anzahl erzeugt sein, so bringt man ein neues Reduktionsrohr mit dem Entwickelungsgefäß in Verbindung und leitet das überschüssige Gas in eine neutrale Lösung von Silbernitrat.

Ist selbst nach stundenlangem Hindurchleiten des langsam und regelmäßig entwickelten Gases durch das an mehreren Stellen zum Glühen erhitzte und an den verengten Stellen abgekühlte Reduktionsrohr kein Anflug von Arsen zu bemerken, so kann man annehmen, daß das Untersuchungsobjekt frei von Arsen gewesen ist. Um jedoch das Arsen durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Arsenwasserstoff überzuführen, ist es erforderlich, daß dasselbe in Gestalt von Chlorarsen, arseniger Säure, Arsensäure oder deren Salzen vorhanden sei, da Arsen als solches ebenso wie trockenes Schwefelarsen unter diesen Umständen kein Arsenwasserstoffgas liefern. Es ist ferner die Anwesenheit von oxydierenden Stoffen, wie Chlor, Salpetersäure und deren Salzen, sowie von Quecksilberverbindungen, welche das Arsenwasserstoffgas zersetzen, zu vermeiden. Aus diesem Grunde hat man auch bei der Überführung des durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Schwefelarsens in Arsensäure durch Einwirkung von Salpetersäure darauf zu achten, daß letztere durch Eindampfen der Flüssigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig entfernt werde.

Da auch der Antimonwasserstoff, welcher sich aus Antimonverbindungen unter denselben Bedingungen wie der Arsenwasserstoff bildet, ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen usw. wie letzterer zeigt, so ist es von Wichtigkeit, Arsen und Antimon vor der Benutzung des Marshschen Apparates voneinander zu trennen (s. S. 402), bzw. die erzielten Spiegel oder Flecke weiter als von Arsen herrührend zu charakterisieren.

1. Farbe. Der Arsenspiegel ist stark glänzend und von braunschwarzer Farbe; der Antimonspiegel samtartig schwarz und an dem der erhitzten Stelle des Rohres zugekehrten Rande zu Kügelchen zusammengeschmolzen. Der Arsenspiegel findet sich immer nur hinter der erhitzten Stelle; der Antimonspiegel dagegen infolge der leichteren Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs schon teilweise vor derselben.

2. Unterchlorigsaures Natrium. Arsenflecke werden von unterchlorigsaurer Natriumlösung[1]) sogleich aufgelöst, die Antimonflecke dagegen nicht verändert:

$$2\,As + 3\,NaClO = 3\,NaCl + As^2O^3.$$

3. Flüchtigkeit. Der Arsenspiegel läßt sich im Wasserstoffstrome leicht durch Erwärmung von einer Stelle des Reduktionsrohres zur anderen forttreiben. Das dabei entweichende Gas entwickelt den Geruch nach Knoblauch und erzeugt auf Porzellan Arsenflecke. Bei weitem schwieriger ist die Verflüchtigung des Antimonspiegels.

---

[1]) Die Lösung von unterchlorigsaurem Natrium darf zu diesem Behufe weder freies Chlor noch freie unterchlorige Säure enthalten. Sie ist entweder durch Einleiten von Chlor in verdünnte Natronlauge (10 Proz.) oder besser durch Anreiben von Chlorkalk mit Natriumcarbonatlösung und Filtrieren der schwach alkalischen Flüssigkeit zu bereiten.

4. Die Silberlösungen. Einen weiteren charakteristischen Unterschied zeigen die Silberlösungen, in welche das unzersetzte Arsen-, bzw. Antimonwasserstoffgas eingeleitet wurden:

$$12\,AgNO^3 + 3\,H^2O + 2\,AsH^3 = As^2O^3 + 12\,HNO^3 + 12\,Ag$$

$$3\,AgNO^3 + SbH^3 = Ag^3Sb + 3\,HNO^3.$$

Während durch das Arsenwasserstoffgas im wesentlichen, unter Bildung von Arsenigsäureanhydrid, Silber ausgeschieden wird, wird durch das Antimonwasserstoffgas: SbH^3, schwarzes Antimonsilber: Ag^3Sb, gebildet. Filtriert man beide Flüssigkeiten und fügt vorsichtig sehr kleine Mengen von Ammoniak zu, so entsteht in dem Arsenfiltrat ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, wogegen in dem Antimonfiltrat kein Antimon vorhanden ist, mithin kein Niederschlag entsteht.

Liegen Arsenflecke in größerer Anzahl vor, so können zu deren Identifizierung auch noch die folgenden Reaktionen dienen:

1. Oxydation. Erhitzt man den Arsenspiegel vorsichtig in einem langsamen Luftstrome, so wird er zu Arsenigsäureanhydrid oxydiert, welches sich in kleinen, glasglänzenden, durch die Lupe erkennbaren Kristallen an den kälteren Teilen absetzt. Der Antimonspiegel wird unter diesen Bedingungen in amorphes Antimonoxyd übergeführt.

2. Salpetersäure. Arsen- und Antimonflecke lösen sich beim Befeuchten mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,3 mit ziemlicher Leichtigkeit zu arseniger Säure, bzw. Antimonoxyd. Bringt man zu der Lösung des Arsenspiegels einen Tropfen Silbernitratlösung und wenig Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber. Läßt man die salpetersaure Lösung des Arsenspiegels in der Wärme verdunsten und befeuchtet dann den weißen, aus Arsensäure bestehenden Rückstand mit Silbernitratlösung und einer Spur Ammoniak, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber. Beim Erwärmen des aus Arsensäure bestehenden Rückstandes mit etwas Ammoniummolybdatlösung (siehe S. 391) auf 50 bis 60° C entsteht eine gelbe, kristallinische Ausscheidung von arsenmolybdänsaurem Ammonium. Der nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung des Antimonspiegels verbleibende, aus Antimonoxyd bestehende Rückstand wird durch Silbernitratlösung und wenig Ammoniak in der Kälte nicht verändert; damit erwärmt, bewirkt er eine Reduktion des Silbernitrats zu Silber. Ammoniummolybdatlösung wird durch das Antimonoxyd nicht verändert.

3. Schwefelammonium. Die Arsen- und Antimonflecke lösen sich in gelbem Schwefelammonium auf. Verdunstet man die Lösungen, so hinterbleibt von dem Arsenspiegel ein gelber, aus Schwefelarsen bestehender, in Salzsäure unlöslicher, in Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung löslicher Rückstand. Das Antimon liefert orangerotes, in heißer Salzsäure lösliches, in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung unlösliches Schwefelantimon.

4. Jod. Bringt man ein Körnchen Jod in eine Porzellanschale und deckt die den Arsen- oder Antimonspiegel enthaltende Schale darüber, so färbt sich der Arsenspiegel allmählich gelbbraun — Jodarsen —, der Antimonspiegel rotbraun — Jodantimon —. Die Färbung des Jodarsens verschwindet beim Anhauchen, nicht dagegen die des Jodantimons. Befeuchtet man beide — das Jodarsen nach dem Verschwinden der Farbe — mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so wird gelbes Schwefelarsen, bzw. orangefarbenes Schwefelantimon gebildet.

Der Nachweis des Arsens in dem Marshschen Apparate ist von solcher Schärfe, daß $^1/_{20}$ mg Arsenigsäureanhydrid noch einen deutlichen Arsenspiegel, $^1/_{100}$ mg dagegen nur noch, namentlich beim Abkühlen der verengten Stellen des Reduktionsrohres, einen gegen weißes Papier sichtbaren Anflug liefert. Es ist jedoch hierzu notwendig, die Wasserstoffentwickelung nur sehr langsam vonstatten gehen zu lassen, ferner die arsenhaltige Lösung nur in kleinen Portionen zuzugießen und schließlich das Erhitzen des Reduktionsrohres wenigstens eine Stunde lang fortzusetzen.

Sollte neben Arsen auch die Anwesenheit von Antimonverbindungen vermutet werden, so ist, um jede Verwechselung der in ihren Wasserstoffverbindungen sehr ähnlichen Stoffe auszuschließen, eine vorherige Trennung derselben zu bewirken. Zu diesem Behufe wird der durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff (vgl. S. 397) erzeugte, nötigenfalls durch Lösen in Schwefelammonium und Wiederausfällen der Lösung mit Salzsäure von anderen Metallen befreite Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen mit dem Filter in eine gut glasierte Porzellanschale gebracht und mit sehr konzentrierter oder rauchender Salpetersäure so oft eingedampft, bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Der Rückstand ist alsdann mit wenig reiner Natronlauge aufzuweichen und mit 2 bis 3 Tln. fein zerriebenen, wasserfreien Natriumcarbonats und 1 Tl. Natriumnitrats zu mischen. Die gesamte Masse trägt man in einen Silbertiegel ein, reibt die Porzellanschale noch mit etwas Natriumcarbonat aus und gibt dies ebenfalls in den Tiegel. Der Inhalt ist zunächst bei gelinder Wärme zu trocknen und dann vorsichtig zum Schmelzen zu erhitzen. Sieht die Schmelze rein weiß aus, so ist die organische Substanz vollkommen zerstört und das Arsen in arsensaures Natrium, das Antimon in metantimonsaures Natrium verwandelt. Weicht man alsdann die Masse mit Wasser derartig auf, daß sie vollständig gleichmäßig geworden ist, und fügt dann noch ein Viertel des Volums Alkohol zu, so scheidet sich alles Antimon als metantimonsaures Natrium ab, während das Arsen als arsensaures Salz in Lösung bleibt. Das Ungelöste ist nach dem vollständigen Absetzen durch ein kleines Filter zu trennen und mit alkoholhaltigem Wasser auszuwaschen. Das Filtrat kann dann nach Entfernung des Alkohols durch Erwärmen, und nach Zerstörung der vorhandenen salpetersauren Salze durch Eindampfen mit Schwefelsäure (bis zur Entwickelung von Dämpfen des Schwefelsäurehydrats) zur weiteren Prüfung in dem Marshschen Apparate verwendet werden.

Die Trennung des Arsens vom Antimon, sowie auch vom Zinn kann auch in der Weise geschehen, daß man das durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff (vgl. S. 397) erhaltene Gemisch aus Schwefelarsen und Schwefelantimon in Salzsäure, unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat, löst, die Lösung durch gelindes Erwärmen von Chlor befreit und dann nach Schneider und Fyfe (H. Beckurts) mit Salzsäure und Eisenchlorür destilliert (siehe unten). Da in das erste Destillat meist etwas Antimon mit übergeht, so ist dasselbe in dem gleichen Apparate, unter Zusatz von etwas Eisenchlorür, nochmals zu destillieren. Dieses zweite Destillat kann dann direkt zur Prüfung in dem Marshschen Apparate Verwendung finden. Wird die Lösung des Arsens und Antimons mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, dann zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet, so destilliert das Arsen über, während das Antimon in dem Destillationsrückstande verbleibt (Piloty, Stock).

Wird in dem Marshschen Apparate der Wasserstoff aus chemisch reinem (elektrolytisch dargestelltem) Eisen und Salzsäure entwickelt, so

bildet sich bei Gegenwart von Antimonverbindungen überhaupt kein Antimonwasserstoff, wogegen sich daneben noch 0,015 mg Arsen nachweisen läßt (J. Thiele).

Leitet man ferner ein Gemisch von Arsen- und Antimonwasserstoff durch ein U-förmiges, mit linsengroßen Stückchen von Kalihydrat gefülltes Rohr, so wird der Antimonwasserstoff zersetzt, wogegen der Arsenwasserstoff kaum verändert wird.

B. Verfahren von Schneider und Fyfe (H. Beckurts). In manchen Fällen (wenn die Menge der begleitenden organischen Substanzen keine allzu große ist) kann der Nachweis des Arsens bei forensisch-chemischen Analysen auch in folgender Weise geführt werden: Die zu untersuchenden Substanzen werden so viel als möglich zerkleinert, hierauf mit 20- bis 25prozentiger arsenfreier Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt, letzterer sodann mit 4 bis 5 g einer etwa 20prozentigen, arsenfreien Eisenchlorürlösung[1]) versetzt und von diesem Gemisch aus einer geräumigen, tubulierten Retorte, deren Hals schräg emporgerichtet und unter einem stumpfen Winkel mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist, vorsichtig ein Drittel derartig abdestilliert, daß in der Minute etwa 3 ccm übergehen. Organische Substanzen, welche größere Mengen von Wasser enthalten, sind vor dem Versetzen mit Salzsäure einzudampfen (um Verlust von Arsen zu vermeiden, nach eventueller Neutralisation mit Natriumcarbonat), oder auch mit Salzsäure von mehr als 25 Proz. zu versetzen, bzw. mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen.

Ist die Menge des vorhandenen Arsens nicht zu groß, so ist die ganze Menge desselben in dem ersten Destillat enthalten. Bei größeren Mengen von Arsen ist die Operation ein-, auch zweimal zu wiederholen und ist zu diesem Zweck der Destillationsrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser zu verdünnen, mit etwas Eisenchlorürlösung zu versetzen und dann von neuem der Destillation zu unterwerfen.

Der Nachweis des Arsens in dem auf diese Weise gewonnenen Destillat geschieht derartig, daß man dasselbe allmählich in den Marshschen Apparat einträgt und das hierdurch gebildete Arsenwasserstoffgas in der auf S. 398 u. f. erörterten Weise kennzeichnet.

Auch durch Schwefelwasserstoff oder empfindlicher nach dem Gutzeitschen Verfahren (s. S. 217 und 218) läßt sich in einem Teile des nach obigen Angaben gewonnenen salzsäurehaltigen Destillats der Nachweis des Arsens führen.

Da das Arsen nach obigem Verfahren, wenn es als Arsenigsäureanhydrid oder als Arsensäure in dem Untersuchungsobjekt enthalten ist, vollständig als Chlorarsen in das Destillat übergeht (vgl. S. 384), so kann man sich dieser Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Arsens bedienen. Letzteres würde am geeignetsten als Schwefelarsen zur Wägung zu bringen oder maßanalytisch zu bestimmen sein (vgl. S. 411 und 389).

Arsen als solches und Schwefelarsen werden nach dem Verfahren von Schneider und Fyfe nur zum Teil in Chlorarsen verwandelt.

C. Verfahren von Fresenius und Babo. Das nach den auf S. 397 gemachten Angaben gewonnene Schwefelarsen kann auch direkt als solches

[1]) Eisenchlorür wird durch Auflösen von Eisendrehspänen in Salzsäure von 20 bis 25 Proz. und Eindampfen der filtrierten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung zur Trockne leicht arsenfrei erhalten.

nach dem Verfahren von Fresenius und Babo gekennzeichnet werden (vgl. S. 394).

D. Biologischer Nachweis des Arsens. Durch B. Gosio ist festgestellt, daß gewisse Schimmelpilze, besonders *Penicillium brevicaule*, die Fähigkeit besitzen, beim Wachsen auf arsenhaltigem Nährboden flüchtige, penetrant knoblauchartig riechende Arsenverbindungen zu bilden. Da mit Hilfe dieses Verfahrens noch 0,01 mg As^2O^3 durch den Geruch wahrnehmbar ist, so kann dasselbe als Vorprobe sehr gute Dienste leisten.

Nach Abel und Buttenberg wird zu diesem Zwecke das zerriebene oder zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit einem mindestens ebenso großen Volum von Graubrotkrümeln vermischt und das Ganze in einem geräumigen Erlenmeyerschen Kolben mit wenig Wasser angefeuchtet. Bei Flüssigkeiten fügt man so viel Brotkrümeln zu, daß alles aufgesogen wird und noch einige Gramm Brot trocken an der Oberfläche liegen bleiben. Der Kolben ist hierauf mit einem Wattebausch zu verschließen und im Autoklaven 10 bis 30 Minuten lang bei einem Überdruck von 1 bis $1^1/_2$ Atmosphären zu sterilisieren. Der wieder abgekühlte Kolbeninhalt wird alsdann mit einer sporenreichen Pilzkultur geimpft, indem man einen damit bewachsenen Kartoffelkeil in einem Kölbchen mit Nährbouillon, Pepton-Kochsalzlösung oder sterilisiertem Wasser schüttelt und von dieser Emulsion so viel zufügt, daß alle Teile des mit Brot gemischten Untersuchungsmaterials auf der Oberfläche damit imprägniert werden. Über die Mündung des Kolbens und den Wattebausch wird schließlich eine dicht schließende Gummikappe gezogen und der so verschlossene Kolben 24 bis 72 Stunden lang bei 37° stehen gelassen. Der Inhalt ist von Zeit zu Zeit auf seinen Geruch zu prüfen. Zum Vergleich ist eine Kontrollkultur mit Brot ohne Untersuchungsmaterial anzulegen.

Saure Untersuchungsobjekte sind vor der Prüfung mit Calciumcarbonat, alkalische mit Weinsäure zu neutralisieren.

Schwefel, Phosphor, Antimon oder Wismut enthaltende Verbindungen liefern mit *Penicillium brevicaule* keinen knoblauchartigen Geruch, wohl aber Selen oder Tellur enthaltende. Der Arsengeruch wird nach Riginelli durch die Bildung von Diäthylarsin: $AsH(C^2H^5)^2$, veranlaßt.

Verfasser dieses Buches pflegt zum Nachweis des Arsens in forensisch-chemischen Fällen stets den Marshschen Apparat zu benutzen und zu diesem Zwecke sich des unter A. (S. 396) oder unter B. (S. 403) angegebenen Verfahrens zu bedienen.

Im nachstehenden mögen noch einige in der Praxis öfter vorkommende Fälle des Arsennachweises in Gebrauchsgegenständen, bei denen die Anwendung des Marshschen Apparates meistenteils nicht erforderlich ist, erörtert werden. Namentlich sind es gewisse Farben, welche durch ihren mehr oder minder beträchtlichen Gehalt an Arsen schädlich auf die damit in nähere Berührung Kommenden einwirken und infolgedessen zuweilen Veranlassung zur Untersuchung geben.

Grüne Farben. Das Schweinfurter Grün, welches im wesentlichen aus einer Doppelverbindung von metarsenigsaurem und essigsaurem Kupfer besteht, wurde früher nicht selten zum Färben von Tapeten, Stoffen, Spielwaren usw. verwendet und konnte durch den sich ablösenden Staub oder durch die an feuchten Wänden sich allmählich entwickelnden flüchtigen Arsenverbindungen schädlich auf die Gesundheit einwirken. Um in derartigen Gegenständen Arsen nachzuweisen, digeriert man entweder einen

'eil derselben mit reiner, arsenfreier Salzsäure (vom spezif. Gew. 1,124) oder ıan sucht etwas von dem Farbstoff abzuschaben und verfährt mit diesem uf gleiche Weise. a) Bringt man einige Tropfen der so erhaltenen Lösung uf ein blankes Kupferblech und erhitzt vorsichtig die betreffende Stelle, so ildet sich ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer. Die Reaktion wird noch npfindlicher, wenn man in einen anderen Teil der salzsauren Lösung ein tückchen blankes Kupferblech einsenkt und das betreffende Gefäß (Reagenzlas) in kochendes Wasser eintaucht. Nach kürzerer oder längerer Zeit ird sich dann bei Anwesenheit von Arsen das Kupferblech mit einem stahlrauen Überzuge bekleiden (Reinschsche Methode). Da jedoch Antimon-, Vismut- und Quecksilberverbindungen, ebenso wie auch schweflige Säure hnliche Schwärzungen veranlassen, so ist entweder der entstandene Überzug 'eiter auf Arsen zu prüfen, oder einfacher und zweckmäßiger noch 'eitere Reaktionen mit der salzsauren Lösung des Untersuchungsobjektes (s. b) uszuführen. Die weitere Erkennung des Arsenkupfers geschieht 1. indem ıan das mit Wasser abgespülte und getrocknete Kupferblech zusammenrollt nd in einem Glasröhrchen erhitzt, wodurch ein Teil des Arsens, wenn die Ienge desselben nicht zu klein ist, unverändert sich verflüchtigt und einen chwachen Arsenspiegel liefert, ein anderer Teil aber zu Arsenigsäureanhydrid xydiert wird, welches sich als weißer, kristallinischer Anflug an den kälteren 'eilen des Glasrohres ansetzt; 2. indem man das betreffende Kupferblech ait Eisenchlorid und Salzsäure der Destillation (s. Prüfung der Anilinfarben) nterwirft.

b) Einen weiteren Teil der salzsauren Lösung des grünen Farbstoffs versetze man zur Bestätigung des Vorhandenseins von Arsen mit dem doppelten Volum Bettendorfscher Zinnchlorürlösung (s. S. 215) und lasse die Mischung eine Stunde lang stehen. Die Anwesenheit von Arsenverbindungen macht sich durch eine Bräunung oder eine Abscheidung von Arsen bemerkbar, welches nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen weiter als solches charakterisiert werden kann.

Über weitere Prüfungsmethoden s. nachstehend unter Anilinfarben.

Der Nachweis des Kupfers ist in derartigen, Schweinfurter Grün enthaltenden Farben leicht durch Digestion einer Probe des Untersuchungsobjektes mit Ammoniak zu führen. Etwa vorhandenes Kupfer löst sich mit blauer Farbe. Die blaue Lösung, mit Salzsäure angesäuert und mit etwas gelber Blutlaugensalzlösung versetzt, erleidet eine Braunfärbung durch gebildetes Ferrocyankupfer.

Zuweilen macht sich die Anwesenheit von Arsen in grün gefärbten Gegenständen schon beim Anzünden und Verglimmenlassen durch das Auftreten von Knoblauchgeruch bemerkbar.

Der Nachweis des Arsens in dem pompejanischen Rot und den damit gefärbten Gegenständen, sowie in anderen Farben ist in einer ähnlichen Weise wie in den grünen Farben oder in den Anilinfarben zu führen.

Anilinfarben. Die im Handel befindlichen Anilinfarben sind bisweilen arsenhaltig. Zur Ausmittelung des Arsens unterwirft man einige Gramm der betreffenden Farbe oder die damit gefärbten, genügend zerkleinerten Gegenstände der Destillation mit arsenfreier Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorür nach dem Verfahren von Schneider und Fyfe (s. S. 403). Führt man die Destillation bis auf ein möglichst kleines Volum des Rückstandes aus, so ist alles Arsen als Chlorarsen überdestilliert und dieses kann in dem Destillat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und weitere Untersuchung des ausgeschiedenen Schwefelarsens (s. oben) als solches erkannt werden. Der Nachweis des Arsens kann in obigen Destillaten

auch in der Weise erbracht werden, daß man dasselbe in den Marshschen Apparat einträgt oder es nach dem Gutzeitschen Verfahren auf Arsen prüft (s. S. 217):

$$H^3AsO^4 + 2FeCl^2 + 2HCl = H^2O + H^3AsO^3 + Fe^2Cl^6$$
$$H^3AsO^3 + 3HCl = 3H^2O + AsCl^3.$$

Mit Anilinrot gefärbte Flüssigkeiten sind zuvor auf ein kleines Volum einzudampfen. Soll Arsen in Fruchtsäften, welche mit Fuchsin gefärbt sind, nachgewiesen werden, so verdünnt man ein größeres Quantum, 100 bis 500 g, derselben zunächst mit Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und erwärmt alsdann die Mischung mit einem blanken, spiralig aufgewundenen, dünnen Kupferblech längere Zeit im Wasserbade. Bei Anwesenheit von nicht zu geringen Mengen von Arsen wird sich dasselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einem grauen Überzuge bekleiden. Zur weiteren Charakterisierung kann dann das zerkleinerte Kupferblech, nach dem Abspülen mit Wasser, der Destillation mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas Eisenchlorid, unterworfen und das Destillat, wie oben angegeben, auf Chlorarsen geprüft werden.

Die Prüfung der Fruchtsäfte auf Arsen kann auch direkt nach dem Verfahren von Schneider und Fyfe (H. Beckurts) durch Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür (vgl. S. 403) zur Ausführung gelangen.

Die Prüfung der Anilinfarben auf Arsen läßt sich auch in der Weise ausführen, daß man dieselben mit der vier- bis fünffachen Menge Salpeter mischt und das Gemenge durch allmähliches Eintragen in einen zum Glühen erhitzten dünnwandigen Eisentiegel verpufft. In der Schmelze kann dann das Arsen in folgender Weise nachgewiesen werden.

Die vollkommen weiße Schmelze werde mit Wasser aufgeweicht, die Lösung filtriert und mit Salpetersäure sauer gemacht. Nachdem man die Flüssigkeit behufs Zersetzung des gebildeten Kaliumnitrits einige Zeit gekocht hat, fügt man derselben Silberlösung zu und filtriert den etwa dadurch entstandenen Niederschlag ab. Die so gewonnene klare Mischung überschichtet man vorsichtig in einem Reagenzglase mit verdünnter Ammoniaklösung. War Arsen in dem Untersuchungsobjekt vorhanden, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine rotbraune Zone von arsensaurem Silber (vgl. S. 388).

Bei festen Nahrungs- oder Genußmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, sollen zur Prüfung auf Arsen, nach dem Gesetze vom 10. April 1888, möglichst 20 g, bei oberflächlich gefärbten so viel der abgeschabten Farbe, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genußmittels entspricht, angewendet werden. Nach dem Zerkleinern sollen diese Materialien mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, das Arsen hierauf als Schwefelarsen ausgefällt und letzteres dann durch Eindampfen mit Salpetersäure in Arsensäure übergeführt werden (vgl. S. 397). Die wässerige, etwa 15 ccm betragende Lösung des möglicherweise Arsensäure enthaltenden Verdampfungsrückstandes soll schließlich mit dem gleichen Volum Ammoniummolybdatlösung (s. S. 368) versetzt und das Gemisch zur Abscheidung von Phosphorsäurespuren drei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur beiseite gestellt werden. Hierauf soll die klare, nötigenfalls filtrierte Mischung auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis sie fünf Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, bezüglich bis die Molybdänsäure anfängt, sich auszuscheiden. Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, dem jedoch

meist auch weiße Molybdänsäure beigemengt ist. Nach einstündigem Stehen soll hierauf die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst abgegossen und der restierende Niederschlag zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung aus 100 Tln. Ammoniummolybdatlösung und 20 Tln. Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. in 80 Tln. Wasser ausgewaschen werden. Alsdann soll der Niederschlag unter Erwärmen in 2 bis 4 ccm Ammoniak von 10 Proz. gelöst, die Lösung mit 4 ccm Wasser verdünnt und nach dem Filtrieren mit $^1/_4$ Volum Alkohol und zwei Tropfen Chlormagnesiumlösung versetzt werden. Bei längerem Stehen in der Kälte würde vorhandenes Arsen sich allmählich als weißes, kristallinisches Ammonium-Magnesiumarsenat ausscheiden.

Zur weiteren Kennzeichnung soll hierauf dieser Niederschlag mit einer geringen Menge einer Mischung aus 1 Tl. Ammoniak, 2 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol ausgewaschen, dann in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und diese Lösung auf ein sehr kleines Volum eingedampft werden (L.). Von dieser Lösung (L.) soll man einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen bringen, einen Tropfen Silbernitratlösung zumischen und dann vom Rande her einen Tropfen Ammoniak von 10 Proz. zufließen lassen: rotbraune Zone von Silberarsenat. Ein zweiter Tropfen obiger Lösung (L.) soll auf einem Objektglase mit möglichst wenig Ammoniak alkalisch gemacht und der alsbald entstehende Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat unter dem Mikroskop betrachtet werden: spießige, rhombische Kristalle —.

Diese, vom Gesetz vom 10. April 1888 empfohlene, ziemlich umständliche Methode des Arsennachweises leistet in praxi nicht mehr, häufig sogar weniger als die im vorstehenden für diesen Zweck beschriebenen Verfahren, besonders nicht mehr als das einfache Verfahren von Schneider und Fyfe (s. S. 403).

Von Flüssigkeiten, Fruchtgelees usw. soll nach obigem Gesetz eine solche Menge in Arbeit genommen werden, daß die darin enthaltene Trockensubstanz 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersirup 30 g, von Johannisbeergelee 35 g, von Rotwein, Essig usw. 800 bis 1000 g. Die nicht sauer reagierenden Flüssigkeiten sind vor der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen, sauer reagierende Flüssigkeiten zuvor durch Destillation auf ein kleines Volum zu bringen. Das Destillat ist in letzterem Falle, nach Zusatz von etwas Salzsäure, auch mit Schwefelwasserstoff auf Arsen zu prüfen.

Gespinste oder Gewebe sind nach dem Gesetz vom 10. April 1888 in folgender Weise auf Arsen zu prüfen. 30 g davon sind nach dem Zerkleinern drei bis vier Stunden lang mit Wasser bei 70 bis 80° C zu extrahieren, das Filtrat ist auf 25 ccm einzudampfen und diese Flüssigkeit, nach Zusatz von 5 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure, im Marshschen Apparate auf Arsen zu prüfen. Wird hierbei Arsen gefunden, so war dasselbe in wasserlöslicher Form (vgl. Anmerkung, S. 408) vorhanden.

Ist obige Prüfung negativ ausgefallen, so sind zum Nachweis von Arsen in wasserunlöslicher Form weitere 10 g des Gewebes anzuwenden und ist der Flächeninhalt desselben zu bestimmen, oder nötigenfalls auch das bereits mit Wasser ausgezogene Gewebe zur weiteren Untersuchung zu benutzen. Bei Gespinsten ist der Flächeninhalt durch Vergleich mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinste derselben Fadenstärke hergestellt ist. Der Arsengehalt ist alsdann quantitativ zu bestimmen, wie es S. 411 angegeben ist. 100 qcm des Gewebes oder Gespinstes sollen nicht mehr als 2 mg Arsen enthalten.

Über die gesetzlichen Bestimmungen, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben s. Anmerkung[1]**).**

---

[1]) Nach dem Gesetz vom 5. Juli 1887, § 1 **dürfen gesundheitsschädliche** Farben zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, **welche zum Verkauf bestimmt** sind, nicht verwendet werden. **Gesundheitsschädliche Farben** sind Farbstoffe oder Farbzubereitungen, die **Arsen, Antimon, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Corallin** und **Pikrinsäure** enthalten (I). Diese Farben dürfen nach § 2 **auch nicht** zur Herstellung von Gefäßen, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, **welche zur Aufbewahrung** und Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln, **die zum Verkauf** bestimmt sind, verwendet werden. **Ausgenommen** hiervon sind **Baryumsulfat; Barytfarblacke**, die frei von Baryumcarbonat sind; **Chromoxyd; Kupfer, Zinn, Zink** und Legierungen davon als **Metallfarben; Zinnober, Zinnoxyd; Musivgold**, sowie alle in Glasmassen, Glasuren, Emails **eingebrannten Farben** und der äußere Anstrich von Gefäßen aus wasserdichten Stoffen (II).

§ 3. Zur Herstellung von **kosmetischen Mitteln** (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), die zum Verkauf bestimmt sind, dürfen gesundheitsschädliche Farben (I) ebenfalls nicht verwendet werden. Baryumsulfat, Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen in Form von Puder kommen hierbei nicht in Betracht.

§ 4. Zur Herstellung von **Spielwaren**, die zum Verkauf bestimmt sind, einschließlich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben, sowie der Blumentopfgitter und künstlichen Christbäume dürfen gesundheitsschädliche Farben (I) nicht verwendet werden. **Ausgenommen** hiervon sind die Farbmaterialien (II), sowie Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel von Gummimasse; Bleioxyd in Firnis; Bleiweiß als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses (jedoch nicht über 1 Proz.); Bleichromat für sich oder mit Bleisulfat als Öl- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnisüberzug; die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen (bei Gummispielwaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Öl- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnisüberzug verwendet werden) und endlich alle in Glasuren und Emails eingebrannten Farben.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben **nicht** verwendet werden, die **Arsen** enthalten.

§ 6. **Tuschfarben** jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen oder als giftfrei nicht feilgehalten werden, wenn sie nicht den Vorschriften des § 4 entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten **Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen** zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, **Masken, Kerzen, künstlichen Blättern, Blumen** oder **Früchten** dürfen Farben, die **Arsen** enthalten, nicht verwendet werden. Auf die Verwendung arsenhaltiger **Beizen** oder **Fixierungsmittel** zum Zwecke des Färbens oder Bedruckens von **Gespinsten** und **Geweben** findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Derartig bearbeitete Gespinste oder Gewebe dürfen jedoch zu den in § 7 genannten Gegenständen **nicht verwendet** werden, wenn sie das Arsen in **wasserlöslicher** Form oder in solcher Menge enthalten, daß sich **in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden** (vgl. S. 407).

§ 8. Die Vorschriften des § 7 gelten auch für zum Verkauf bestimmte **Schreibmaterialien, Lampen-** und **Lichtschirme**, sowie **Lichtmanschetten**. Die Herstellung der **Oblaten** unterliegt den Bestimmungen des § 1, jedoch kann hierbei, sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, Baryumsulfat, Chromoxyd und Zinnober **Verwendung** finden.

Wasser. Um Wasser auf Arsen zu prüfen, hat man ein größeres ıntum, 20 bis 50 Liter, nach Zusatz von etwas Salpetersäure einzudampfen, lem Rückstande durch Erhitzen mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure Nitrate und Chloride zu zersetzen und dann die Masse im Marshschen ›arate zu prüfen.

Luft. Die Atmosphäre von Zimmern, deren Wände mit arsenhaltigen ›eten bekleidet sind, enthält nicht selten Arsen, indem letzteres einesteils ch mechanische Verstäubung, anderenteils durch flüchtige Arsenverbinıgen (Arsine), deren Bildung durch die Feuchtigkeit der Wände und den Zersetzung befindlichen Kleister veranlaßt wird, in die Zimmerluft gelangt. ; Prüfung derartiger Luft auf Arsen ist in folgender Weise zu bewerklligen. Durch ein 50 bis 60 cm langes, $^1/_2$ bis 1 cm weites Rohr aus schwer ımelzbarem Glase, in dessen erstem Drittel sich Asbest, welcher zuvor mit lzsäure ausgekocht, dann ausgewaschen, getrocknet und geglüht worden ar, in dessen zwei übrigen Dritteln sich zuvor ebenso behandelter, jedoch lsdann noch mit reiner Natronlauge befeuchteter Asbest befindet, wird, achdem das erste Drittel des Rohres zum Glühen erhitzt ist, eine größere Menge der zu prüfenden Luft (50 bis 100 Liter) mittels eines Aspirators ıngsam hindurchgesogen. Die etwa vorhandenen Arsenverbindungen werden ıf diese Weise zu Arsenigsäureanhydrid oxydiert, welches von dem Natrondrat aufgenommen wird. Zieht man daher nach beendeter Operation den tronhaltigen Asbest mit heißem Wasser aus, so läßt sich diese Flüssigkeit :h dem Filtrieren und Neutralisieren mit Schwefelsäure zur weiteren Prüg in dem Marshschen Apparate verwenden.

Kerzen. Zum Nachweis des Arsens in Kerzen digeriere man unter ıfigem Umrühren eine oder mehrere davon in einem Becherglase mit

---

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zum Anstrich von böden, Decken, Wänden, Türen, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von –, Zug- und Klappläden, Vorhängen, Möbeln oder sonstigen häuslichen Gebrauchsenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf Verwendung von Farben, welche gesundheitsschädliche Stoffe (I) ıt als konstituierende Bestandteile, sondern nur als Verunreinigungen, und r höchstens in einer Menge enthalten, die sich bei den in der Technik gebräuchen Darstellungsmethoden nicht vermeiden läßt, finden die Bestimmungen des § 2 9 keine Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaren finden die Vorschriften obigen Gesetzes ne Anwendung.

Nach den privaten Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer treter der angewandten Chemie dürfen die für Gebrauchsgegenstände verwendeten ben für 1 g oder 100 qcm bemaltes Holz oder 600 qcm Papier, Tapeten usw. an ädlichen Beimengungen, auf folgende Verbindungen umgerechnet, nicht mehr enten als:

Arsenige Säure	0,0026 g	Kaliumdichromat	0,0056 g
Chlorbaryum	0,0151 „	Uranacetat	0,0247 „
Bleiacetat	0,0029 „	Chlorzink	0,0209 „
Bleicarbonat	0,0025 „	Zinksulfat	0,0247 „
Bleisulfat	0,0029 „	Zinnchlorür	0,0160 „
Brechweinstein	0,0051 „	Kupfersulfat	0,0045 „
Cadmiumsulfat	0,0216 „		

Enthält die Farbe zwei oder mehrere von obigen schädlichen Bestandteilen, so soll die Summe derselben nur so viel betragen, als wenn nur eine dieser Substanzen vorhanden wäre.

arsenfreier Salzsäure von 25 Proz., lasse nach Entfärbung des geschmolzenen Kerzenmaterials erkalten, trenne hierauf die erstarrte Masse von der Salzsäure und prüfe letztere, wie S. 405 u. f. angegeben ist.

Glas, Smalte, bunter Streusand. 5 bis 10 g des sehr fein gepulverten Materials sind durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat aufzuschließen (s. Silicate), die erkaltete Masse ist hierauf in Wasser zu lösen, die Lösung mit Salzsäure zu übersättigen und nach Zusatz von etwas Kaliumchlorat zur Trockne zu verdampfen. Der sandige Rückstand werde alsdann mit Wasser ausgezogen und diese Lösung nach einem der im vorstehenden angegebenen Verfahren auf Arsen geprüft.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Um das Arsen in seinen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe zunächst in Arsensäure über, fällt dieselbe alsdann mit Magnesiamixtur (s. S. 367) als Ammoniummagnesiumarsenat und bringt es in Gestalt dieser Verbindung zur Wägung. In den meisten Fällen wird es jedoch erforderlich sein, das Arsen zunächst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen überzuführen[1]), letzteres auszuwaschen und dann durch wiederholtes vorsichtiges Eindampfen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure zu verwandeln. Die Überführung des Schwefelarsens in Arsensäure läßt sich auch leicht in der Weise bewirken, daß man ersteres im feuchten Zustande vom Filter in ein geräumiges Becherglas abspritzt, das Filter mit erwärmtem ammoniakhaltigem Wasser nachwäscht und das Filtrat nebst dem Schwefelarsen im Wasserbade zur Trockne bringt. Der Rückstand ist hierauf unter sorgfältiger Abkühlung mit rauchender Salpetersäure zu übergießen, das Gemisch mit einigen Tropfen Brom zu versetzen und alsdann unter zeitweiligem Umschwenken bis zur vollständigen Lösung beiseite zu stellen. Die erzielte Lösung ist endlich durch Eindampfen von dem größten Teile der Salpetersäure zu befreien und dann zur weiteren Bestimmung zu verwenden. Sollte die Menge des Schwefelarsens eine zu große sein, um auf einmal in Arsensäure verwandelt werden zu können, so sammelt man dasselbe auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) und nimmt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° nur einen aliquoten Teil davon. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene, nicht zu verdünnte, nötigenfalls zuvor filtrierte Arsensäurelösung wird zur Abscheidung des Arsens mit Ammoniak übersättigt, sodann, unter Umrühren, tropfenweise mit Magnesiamixtur und der Hälfte des Gesamtvolums an Alkohol versetzt und einen bis zwei Tage lang beiseite gestellt. Das ausgeschiedene Ammoniummagnesiumarsenat ist auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) zu sammeln und mit einem Gemisch aus 1 Tl. Ammoniak, 1 Tl. Alkohol und 3 Tln. Wasser so lange auszuwaschen, bis das abfließende Filtrat, nach Übersättigung mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silberlösung nur noch eine sehr schwache Trübung gibt. Der Niederschlag ist alsdann bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und als $Mg(NH^4)AsO^4 + {}^1/_2 H^2O$ zu wägen. Zu der so ermittelten Gewichtsmenge von Ammoniummagnesiumarsenat ist noch für je 15 ccm der Flüssigkeit, in welcher sich dasselbe abgeschieden hatte, 1 mg als Korrektur zuzuzählen. Das Waschwasser bleibt unberücksichtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatz:

[1]) Hierbei ist es notwendig, schließlich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit so lange mit CO^2 zu behandeln, bis sie nur noch schwach nach Schwefelwasserstoff riecht, um kleine Mengen gelöst gebliebenen Schwefelarsens abzuscheiden.

$$2[Mg(NH^4)AsO^4 + \frac{1}{2}H^2O] : 2\,As = \text{gefundene Menge} : x.$$
$$(380{,}8) \qquad\qquad (150)$$

Befindet sich das Arsen als arsenige Säure in Lösung, so kann dasselbe, bei Abwesenheit von Verbindungen, welche Schwefelwasserstoff zersetzen (Salpetersäure, Eisenoxydsalze usw.), behufs quantitativer Bestimmung auch als Schwefelarsen: As^2S^3, zur Wägung gebracht werden. Zu diesem Zwecke leitet man durch die genügend verdünnte, schwach saure Lösung, welche sich in einer Kochflasche (siehe S. 153) befindet, zunächst etwa 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, um die Luft vollständig zu verdrängen, und sättigt alsdann die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff. Hierauf leitet man durch das Liquidum abermals Kohlensäureanhydrid, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr bemerkbar ist, sammelt dann das ausgeschiedene Schwefelarsen auf einem gewogenen Filter (s. S. 269), wäscht es aus und trocknet es schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Bei toxikologischen Analysen ist ein aliquoter Teil des zuvor gleichmäßig gemischten Untersuchungsobjektes in der im vorstehenden beschriebenen Weise mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu oxydieren, das Arsen dann mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen abzuscheiden und letzteres endlich in gleicher Weise in Ammoniummagnesiumarsenat überzuführen. Vgl. auch S. 403.

Zur Bestimmung des Arsengehaltes in Geweben, Gespinsten (siehe S. 407) oder in anderen Gebrauchsgegenständen, sowie in Nahrungs- und Genußmitteln isoliert man dasselbe zunächst nach dem Verfahren von Schneider und Fyfe (Beckurts) in der auf S. 403 angegebenen Weise. Sollte das Destillat (D) gefärbt sein, so unterwirft man dasselbe, unter Zusatz von etwas Eisenchlorürlösung, in demselben Apparate noch einmal der Destillation, und zwar bis nahe zur Trockne, und bestimmt alsdann darin das Arsen durch Titration (s. unten).

Nach den Bestimmungen des Gesetzes vom 10. April 1888 fällt man zunächst das Arsen aus den mit Wasser verdünnten Destillaten (D) durch Schwefelwasserstoff und darauf folgendes gelindes Erwärmen (vgl. S. 410) vollständig aus, sammelt das gebildete Schwefelarsen auf einem kleinen Filter und wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser. Diesen Niederschlag löst man alsdann durch Digestion mit Salzsäure vom spezif. Gew. 1,19, die mit etwas Brom versetzt ist, auf und unterwirft diese Lösung nach dem Verjagen des Broms nochmals der Destillation mit Salzsäure und Eisenchlorür nach Schneider und Fyfe (Beckurts). In diesen Destillaten ist dann das Arsen, nach dem Verdünnen mit Wasser, nach obigen Angaben als As^2S^3, oder einfacher maßanalytisch quantitativ zu bestimmen. Zu letzterem Zweck neutralisiert man das farblose Destillat annähernd mit reiner Natronlauge, übersättigt hierauf die Flüssigkeit mit gepulvertem Natriumbicarbonat und titriert dieselbe schließlich, nach Zusatz von etwas Stärkelösung, mit $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung (vgl. S. 245 und 389).

Über die quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen auf elektrolytischem Wege vgl. H. Frerichs und G. Rodenberg: Archiv der Pharmazie 1905 und C. Mai und H. Hurt: Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905.

Antimon, Sb.

Atomgewicht 120,2 (*119,3 H = 1*). Drei- und fünfwertig.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Das Antimon selbst und eine Anzahl

seiner Verbindungen wurde zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus dargestellt.

Vorkommen. Das Antimon findet sich in der Natur nur selten gediegen; hauptsächlich kommt es in Verbindung mit Schwefel als **Grauspießglanz** oder **Antimonglanz**: Sb^2S^3, vor. In Begleitung von Schwefelarsen und anderen Schwefelmetallen findet sich das Schwefelantimon in vielen Mineralien, so z. B. mit Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber in den Fahlerzen, in dem Bournonit: $2 PbS + Cu^2S + Sb^2S^3$, dem Zinkenit: $PbS + Sb^2S^3$, dem Plagionit: $4 PbS + 3 Sb^2S^3$, dem Federerz: $2 PbS + Sb^2S^3$, dem Kupferantimonglanz: $Cu^2S + Sb^2S^3$, usw. In Verbindung mit Schwefelsilber bildet das Schwefelantimon das dunkle Rotgültigerz: $3 Ag^2S + Sb^2S^3$, den Miargyrit: $Ag^2S + Sb^2S^3$, das Sprödglaserz: $5 Ag^2S + Sb^2S^3$, usw.

Mit Sauerstoff verbunden: Sb^2O^3, kommt das Antimon vor als Antimonblüte oder Weißspießglanzerz, bezüglich als Valentinit in rhombischen Kristallen und als Senarmontit in regulären Oktaedern. In der neueren Zeit ist das Antimonoxyd: Sb^2O^3, auch in derben, durch Kieselsäure verunreinigten, ziemlich mächtigen Lagern in Kalifornien aufgefunden worden. Kleine Mengen von Antimon kommen auch als Antimonocker: Sb^2O^4, sowie als Antimonoxysulfid: $Sb^2O^3 + 2 Sb^2S^3$, in dem Rotspießglanzerz vor.

Darstellung. Das käufliche Antimon wird aus dem natürlich vorkommenden, durch Ausschmelzen gereinigten Schwefelantimon gewonnen, indem man dasselbe entweder mit Eisen zusammenschmelzt: Niederschlagsarbeit, oder indem man es röstet und das Röstprodukt: Sb^2O^4, alsdann reduziert: Röstarbeit. Um das Schwefelantimon durch Eisen zu entschwefeln, bringt man in einen Schmelztiegel 100 Tle. Schwefelantimon, 42 Tle. Schmiedeeisen (Abfälle), 10 Tle. wasserfreien Natriumsulfats und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Tle. Kohle und erhitzt das Ganze zur Rotglut. Das gebildete Antimon:

$$Sb^2S^3 + 3 Fe = 2 Sb + 3 FeS,$$

sammelt sich allmählich am Boden des Tiegels als Regulus an, während das gleichzeitig gebildete Schwefeleisen: FeS, gemischt mit dem spezifisch leichten Schwefelnatrium, entstanden durch Einwirkung der Kohle auf das zugesetzte Natriumsulfat, den Regulus als leicht schmelzbare Masse bedeckt, die nach dem Erkalten leicht davon getrennt werden kann.

Der größte Teil des im Handel vorkommenden Antimons wird durch vorsichtiges Rösten des Schwefelantimons in Flammenöfen, unter fortwährendem Umrühren, gewonnen. Hierbei wird der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, das Antimon im wesentlichen in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4 — Spießglanzasche — übergeführt, welches dann durch Schmelzen mit Kohle und Natriumcarbonat in Tiegeln oder direkt in Flammenöfen zu Antimon reduziert wird:

$$Sb^2S^3 + 10 O = Sb^2O^4 + 3 SO^2$$
$$Sb^2O^4 + 2 C = 2 Sb + 2 CO^2.$$

Ein Teil des Antimons verflüchtigt sich bei dem Röstprozeß als Antimonoxyd: Sb^2O^3; letzteres wird in Kondensationskammern aufgefangen.

Das natürlich vorkommende Antimonoxyd wird direkt durch Schmelzen mit Soda und Kohle auf Antimon verarbeitet.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Antimon enthält gewöhnlich noch kleine Mengen von Arsen, Blei und anderen Metallen. Um es davon zu befreien, schmilzt man das Rohantimon, unter Umrühren, zunächst mehrmals unter Zusatz von etwas Schwefelantimon und schließlich unter Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Salpeter, wodurch die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Ganz rein wird das Antimon durch Zusammenschmelzen von 10 Tln. reinen, aus Algarotpulver bereiteten Antimonoxyds mit 8 Tln. wasserfreien Natriumcarbonats und 2 Tln. Kohle in einem Tiegel aus feuerfestem Material erhalten.

Elektrolytisch kann das Antimon erhalten werden aus einer Lösung von Schwefelantimon in Schwefelnatrium, unter Anwendung von Eisenkathoden und Bleianoden. Das Antimon scheidet sich hierbei in Blättchen oder Schuppen aus, welche alsdann zusammengeschmolzen werden (Borchers).

Eigenschaften. Das Antimon ist ein silberweißes, glänzendes Metalloid mit kristallinisch-blätterigem Gefüge. Bei aller Ähnlichkeit mit dem Phosphor und Arsen zeigt dasselbe in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften schon bei weitem mehr den Charakter eines Metalles als jene Elemente. Das Antimon erscheint als Zwischenglied zwischen den Metalloiden (Anionenbildnern) und den Metallen (Kationenbildnern). Dasselbe bildet sehr schwache dreiwertige Kationen $Sb^{\cdots}$; in den fünfwertigen Verbindungen ist die Fähigkeit, Kationen zu bilden, kaum noch vorhanden, dagegen zeigen dieselben Neigung zur Bildung von Anionen.

Das Antimon ist spröde und läßt sich infolgedessen leicht pulvern. Es schmilzt nach A. Stock bei 632°; beim Erstarren kristallisiert es in Rhomboedern. Bei Weißgluthitze läßt es sich destillieren. Bei 1640° beträgt das spezifische Gewicht des Antimondampfes 9,78 (Luft = 1); hieraus geht hervor, daß das Molekül des Antimons in Dampfform nur zwei und nicht wie das des Phosphors und Arsens vier Atome enthält. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Antimons beträgt 6,7. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Antimon an der Luft keine Veränderung, wird es aber zum Schmelzen erhitzt, so verbrennt es mit grünlichweißer Flamme zu Antimonoxyd, welches sich teilweise als weißer Rauch verflüchtigt, teilweise sich in Kristallen um die erkaltende Metallkugel lagert. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist das reine Antimon unlöslich. Heiße, konzentrierte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in Antimonsulfat; Salpetersäure, ohne es zu lösen, in ein Gemisch von Antimonoxyd und Antimonsäure; Königswasser, je nach der Dauer der Einwirkung, in Antimonchlorür oder Antimonchlorid. Im Chlorgas verbrennt das fein gepulverte Antimon mit Lebhaftigkeit zu Antimonchlorid.

Explosives Antimon. Leitet man durch eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure einen schwachen, aber konstanten galvanischen Strom, so scheidet sich, wenn man als positiven Pol eine Antimonplatte, als negativen Pol eine Kupfer- oder Platinplatte anwendet, an letzterem eine Schicht silberglänzenden Antimons vom spezif. Gew. 5,78 ab. Wird letzteres mit einem scharfen Gegenstande geritzt oder mit einem glühenden Draht berührt, so zerstäubt es explosionsartig unter Entwickelung eines weißen, von Anti-

monchlorid herrührenden Dampfes. Dieses explosive Antimon ist kein reines Metalloid, sondern anscheinend eine lose Verbindung von Antimon mit Antimonchlorid; nach E. Cohn eine feste Lösung von Halogen in metastabilem α-Antimon.

Prüfung. Das käufliche Antimon, welches sowohl zur Bereitung pharmazeutischer Präparate, als auch zur Darstellung von Metallegierungen — Britanniametall: 90 Tle. Zinn, 10 Tle. Antimon, Letternmetall: 4 Tle. Blei, 1 Tl. Antimon (enthält bisweilen auch Kupfer und Zinn); Zapfenlagermetall (Antifriktionsmetall): 5 Tle. Kupfer, 85 Tle. Zinn, 10 Tle. Antimon; *Métal argentin:* 85,5 Tle. Zinn, 14,5 Tle. Antimon; Ashburymetall: 77,8 Tle. Zinn, 19,4 Tle. Antimon, 2,8 Tle. Zink; goldähnliche Legierung: 100 Tle. Kupfer, 6 Tle. Antimon — Verwendung findet, ist nicht selten mit Arsen, Blei, Kupfer, Eisen verunreinigt. Um es hierauf zu prüfen, löst man das fein gepulverte Antimon in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und ermittelt die fraglichen Verunreinigungen in der so erzielten, zuvor etwas eingedampften Lösung nach den unter *Liquor Stibii chlorati* angegebenen Methoden. Die gute Beschaffenheit des Antimons ergibt sich zum Teil bereits durch das blätterig-kristallinische Gefüge und die leichte Schmelzbarkeit desselben zu einem glänzenden Metallkorne. Die erzielte Metallkugel verflüchtige sich in der Lötrohrflamme vollständig, ohne Entwickelung von Knoblauchgeruch (Arsen) und ohne Erzeugung eines gelben Beschlags (Blei).

Erkennung der Antimonverbindungen. Schmilzt man eine Antimonverbindung mit Soda, oder besser mit Cyankalium, auf der Kohle in der reduzierenden Lötrohrflamme, so bilden sich spröde Metallkörner, welche sich mit geruchlosem, weißem Rauch von Antimonoxyd, der sich teilweise auf der Kohle als weißer Beschlag ablagert, verflüchtigen. Das geschmolzene Metallkorn glüht nach dem Erhitzen noch kurze Zeit, unter Entwickelung eines weißen Rauches, fort. Häufig bekleidet sich dasselbe auch mit einem Netz weißer, glänzender, nadelförmiger Kristalle von Antimonoxyd.

Die in Wasser und in Säuren löslichen Antimonverbindungen liefern mit Schwefelwasserstoff orangerotes Schwefelantimon: Sb^2S^3, leicht löslich in Schwefelammonium und ätzenden Alkalien, nach dem Auswaschen unlöslich in Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung. Konzentrierte Salzsäure löst das Schwefelantimon zu Antimonchlorür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die in Säuren unlöslichen Antimonverbindungen werden im fein verteilten Zustande durch Digestion mit Schwefelammonium in lösliche Doppelverbindungen übergeführt, aus deren Lösung durch Salzsäure ebenfalls orangerotes Schwefelantimon gefällt wird.

Die durch Lösen des Schwefelantimons in starker Salzsäure erzielte Lösung von Antimonchlorür kann, nach dem vorsichtigen Eindampfen, weiter zu folgenden Reaktionen verwendet werden:

Mit Wasser verdünnt, scheidet sich Basisch-Chlorantimon (Algarotpulver) als weißer Niederschlag ab, welcher auf Zusatz von Weinsäure wieder verschwindet. Kalilauge bewirkt eine weiße, im Überschuß des Fällungsmittels lösliche Fällung. Bringt man eine sehr verdünnte Antimonchlorürlösung oder überhaupt jede salzsäurehaltige, jedoch

von Chlor und Salpetersäure freie Antimonlösung auf ein Platinblech oder auf den Deckel eines Platintiegels und legt in diese Flüssigkeit ein kleines Zink- oder Zinnkorn derartig, daß es das Platin berührt, so bekleidet sich letzteres nach kurzer Zeit durch die ganze Flüssigkeitsschicht mit einem schwarzen, festhaftenden Überzug von Antimon, welches, nach dem Abspülen mit Wasser, sich in offizineller Salzsäure, selbst beim Erwärmen, nicht löst, wohl aber nach Zusatz eines Tropfens Jodtinktur. Diese für das Antimon sehr charakteristische Reaktion ist von solcher Empfindlichkeit, daß man mit Sicherheit noch 0,00005 g Antimon in 1 ccm Flüssigkeit nach einem viertelstündigen Stehen nachweisen kann (Fresenius). Über das Verhalten des Antimonwasserstoffgases siehe unten.

Bringt man eine Antimonverbindung an einem Asbestfaden in den oberen Reduktionsraum des Bunsenschen Brenners (vgl. Flamme kohlenstoffhaltiger Verbindungen), so färbt sich die Flamme grünlich; hält man ein mit kaltem Wasser gefülltes Porzellanschälchen dagegen, so bildet sich ein braunschwarzer Fleck von Antimon. Arsen zeigt ein sehr ähnliches Verhalten; es tritt jedoch dabei der Geruch nach Knoblauch auf und wird der Arsenfleck von Natriumhypochloritlösung gelöst, was bei dem Antimonfleck nicht der Fall ist (vgl. S. 400).

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung ist das Antimon zunächst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer, verdünnter Lösung in Schwefelantimon überzuführen. Auch hierbei ist es, ähnlich wie bei der Fällung des Schwefelarsens, erforderlich, schließlich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit zur Abscheidung der letzten Spuren von Schwefelantimon so lange gelinde zu erwärmen oder besser mit Kohlensäureanhydrid zu behandeln, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Das Schwefelantimon ist alsdann auf einem gewogenen Filter (s. S. 269) zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Von dem so getrockneten Schwefelantimon ist ein aliquoter Teil in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel zu schütten und hierauf das Filter mit dem noch anhängenden Schwefelantimon, zur Gewichtsbestimmung der angewendeten Menge desselben, nach nochmaligem Trocknen bei 100° zurückzuwiegen. Zur Überführung der so dem Gewicht nach bekannten Menge Schwefelantimon in Antimonsäure befeuchtet man dasselbe zunächst mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure und gießt dann vorsichtig in den möglichst mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel die 8- bis 10fache Menge reiner, rauchender Salpetersäure. Ist die Einwirkung in der Kälte beendet, so erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade zunächst so lange mit aufgelegtem Uhrglase, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht. Nach deren vollständiger Beendigung entfernt man das Uhrglas, nachdem man es zuvor mit Wasser abgespritzt hat, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein und erhitzt die zurückgebliebene weiße Masse im halb geöffneten Tiegel zunächst schwach bis zur Entfernung der Säurereste und schließlich bis zum starken Glühen. Sollte der Verdampfungsrückstand noch nicht rein weiß gefärbt sein, so ist derselbe vor dem Glühen nochmals mit rauchender Salpetersäure einzudampfen. Der Rückstand besteht aus antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4. Die Berechnung des zuvor auf die Gesamtmenge des bei 100° getrockneten Schwefelantimons umgerechneten Sb^2O^4 auf Antimon geschieht nach dem Ansatze:

$$Sb^2O^4 : 2\,Sb = \text{gefundene Menge } Sb^2O^4 : x.$$
$$(304{,}4)\ (240{,}4)$$

Ist das Antimon in der zu bestimmenden Verbindung als Antimonoxyd vorhanden oder enthält die betreffende Lösung nur Antimonchlorür: $SbCl^3$, so kann dasselbe auch direkt als Schwefelantimon: Sb^2S^3, zur Wägung gebracht werden (vgl. Bestimmung des Arsens S. 411). Das bei 100° getrocknete Schwefelantimon hält jedoch noch 0,6 bis 1 Proz. Wasser mit Hartnäckigkeit zurück; erst bei 200° wird es vollkommen wasserfrei.

In dem Antimonoxyd und den sich davon ableitenden Verbindungen (Brechweinstein, Antimonchlorür usw.) kann das Antimon auch **maßanalytisch** bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löst man so viel von der zu bestimmenden Antimonoxydverbindung in Wasser oder Salzsäure auf, als etwa 0,1 g Antimonoxyd entspricht, versetzt die Lösung mit Weinsäure, neutralisiert sie sodann annähernd mit Natriumcarbonat und übersättigt sie schließlich mit gepulvertem Natriumbicarbonat. Die **klare** Mischung ist hierauf, nach Zusatz von etwas Stärkelösung, tropfenweise mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (12,7 g J zu 1000 ccm) unter Umrühren zu versetzen, bis eine bleibende Blaufärbung eintritt. Aus der verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, von denen 1 ccm (= 0,0127 g J) 0,00721 g Antimonoxyd: Sb^2O^3, entspricht, läßt sich dann leicht die Menge des Antimonoxyds berechnen, welche in dem zur Titration verwendeten Quantum der zu bestimmenden Antimonoxydverbindung vorhanden war:

$$Sb^2O^3 + 4\,J + 2\,H^2O = Sb^2O^5 + 4\,HJ.$$

288,4	508
7,21	12,7
0,00721	0,0127

Nach dem Gesetz vom 5. Juli 1887 dürfen **antimonhaltige** Farben zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie deren Verpackungen nicht verwendet werden (s. S. 408 u. f.). Gespinste, Gewebe usw. sollen keine wasserlöslichen Antimonverbindungen enthalten. Um letzteres zu konstatieren, digeriere man 20 bis 30 g des zerkleinerten Gewebes drei bis vier Stunden lang mit Wasser bei 70 bis 80° C, säuere alsdann den filtrierten Auszug mit Salzsäure an und sättige ihn mit Schwefelwasserstoff. Sollte der hierdurch erzeugte Niederschlag sich nicht schon durch die Färbung zur Genüge als Schwefelantimon kennzeichnen, so verjage man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen, sammle den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wasche ihn mit Wasser aus und löse ihn in erwärmter Salzsäure. Die nötigenfalls durch Eindampfen bei mäßiger Wärme etwas konzentrierte Lösung werde schließlich mit Wasser, mit Schwefelwasserstoffwasser, sowie mit Platin und Zink (vgl. S. 414) auf Antimon geprüft.

Um den Nachweis des Antimons in forensischen Fällen, sowie in Geweben, Gespinsten oder sonstigen Gebrauchsgegenständen in wasserunlöslicher Form zu führen, schüttele man das zerkleinerte Untersuchungsobjekt in einem Kolben mit Wasser zu einem dünnen Brei an, füge so viel reine Salzsäure vom spezif. Gew. 1,124, als etwa Trockensubstanz vorhanden ist, zu und erhitze die Mischung im Wasserbade, nachdem zuvor der Kolben mit einem Stopfen verschlossen ist, in den ein beiderseitig offenes Glasrohr — Steigrohr — von etwa 1 m Länge als Luftkühler eingepaßt war. Hat die Masse die Temperatur des Bades angenommen, so füge man von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchloratlösung zu, bis das Untersuchungsobjekt eine gleichartige, dünnflüssige Beschaffenheit angenommen hat. Ist dieser Punkt erreicht, so spüle man das Steigrohr mit etwas salzsäurehaltigem

Wasser nach, erwärme den Kolbeninhalt, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist, filtriere alsdann und prüfe das Filtrat mit Schwefelwasserstoff (s. oben).

Über die Trennung des Antimons vom Arsen s. S. 402 u. f.

Antimonwasserstoff (Stibin): SbH^3.

Bringt man die löslichen Sauerstoffverbindungen des Antimons oder die Chlorverbindungen desselben in einen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentwickelungsapparat, so mengt sich, ähnlich wie bei dem Arsen, dem entweichenden Gase Antimonwasserstoff bei. Bei Anwendung von Eisen entsteht kein Antimonwasserstoff, sondern wird Antimon ausgeschieden. Mit weniger Wasserstoffgas gemengt, wird der Antimonwasserstoff erhalten durch Übergießen einer Legierung von Zink und Antimon (3:2) mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Abkühlen dieses Gases auf — 180° scheidet sich der Antimonwasserstoff in kleinen weißen Kristallen ab (Stock, Doht).

Eigenschaften. Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses, eigentümlich riechendes Gas vom spezif. Gew. 4,3 (Luft = 1), welches, angezündet, unter Entwickelung eines weißen Rauches mit grünlichweißer Flamme zu Antimonoxyd: Sb^2O^3, verbrennt:

$$2\,SbH^3 + 6\,O = Sb^2O^3 + 3\,H^2O.$$

Kühlt man die Flamme durch Hineinhalten einer kalten Porzellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Antimon scheidet sich in tief schwarzen Flecken auf der Schale ab — Antimonflecke —:

$$2\,SbH^3 + 3\,O = 2\,Sb + 3\,H^2O.$$

Durch ein an mehreren Stellen zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet, zerfällt der Antimonwasserstoff in Wasserstoff und Antimon, welches sich als schwarzer Metallspiegel absetzt:

$$SbH^3 = Sb + 3\,H.$$

Aus Silberlösung fällt der Antimonwasserstoff schwarzes Antimonsilber: $SbAg^3$:

$$SbH^3 + 3\,AgNO^3 = SbAg^3 + 3\,HNO^3.$$

Durch Salpetersäure, Jod und andere oxydierend wirkende Agenzien, durch konzentrierte Schwefelsäure, durch festes Kalihydrat, sowie durch starke Kalilauge wird der Antimonwasserstoff zersetzt. Bei — 102,5° C erstarrt der Antimonwasserstoff zu einer festen Masse, die bei — 91,5° C wieder schmilzt (Olszewski). Wird bei — 40° Sauerstoff in flüssigen Antimonwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich samtschwarzes Antimonpulver vom spezif. Gew. 5,3 ab; bei — 90° resultiert gelbes, wenig beständiges Antimon (Stock, Siebert).

Über die Unterscheidung der Arsenflecke und Arsenspiegel von den Antimonflecken und Antimonspiegeln s. S. 400 u. f.

Ein fester, dem festen Arsenwasserstoff entsprechender Antimonwasserstoff ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

Chlorverbindungen des Antimons.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Antimon unter Feuererscheinung und bildet je nach den angewendeten Mengenverhältnissen zwei Verbindungen:

$SbCl^3$: Antimonchlorür oder Antimontrichlorid,
$SbCl^5$: Antimonchlorid oder Antimonpentachlorid.

Antimonchlorür, Antimontrichlorid: $SbCl^3$.

Molekulargewicht: 226,7 (*224,84 H = 1*).

(In 100 Tln.: Sb: 53,02, Cl: 46,98.)

Geschichtliches. Das Antimonchlorür ist zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als *Butyrum Antimonii* durch Destillation von Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid bereitet worden.

Darstellung. Das reine Antimonchlorür läßt sich leicht darstellen durch Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Tl. Antimonpulver und 3 Tln. Quecksilberchlorid (H. Rose), oder von 3 Tln. Schwefelantimon und 7 Tln. Quecksilberchlorid in einer weithalsigen, direkt mit Vorlage versehenen Retorte und Rektifikation des erzielten Destillats in dem gleichen Apparate:

$$2\,Sb + 3\,HgCl^2 = 2\,SbCl^3 + 3\,Hg$$

Antimon — Quecksilberchlorid — Antimonchlorür — Quecksilber

$$Sb^2S^3 + 3\,HgCl^2 = 2\,SbCl^3 + 3\,HgS$$

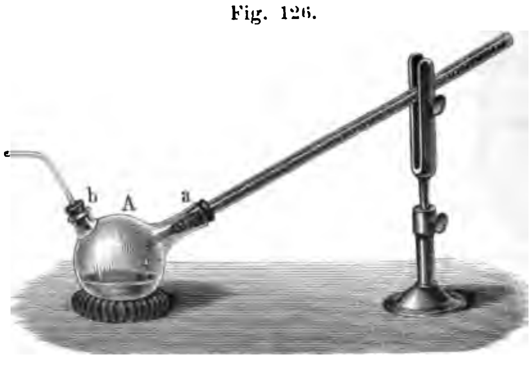
Schwefelantimon — Quecksilberchlorid — Antimonchlorür — Schwefelquecksilber.

Der Hals der Retorte, in welcher die Destillation vorgenommen wird, muß ziemlich heiß gehalten werden, damit sich das gebildete Chlorantimon nicht darin verdichte. Das bei Anwendung von Schwefelantimon zurückbleibende Schwefelquecksilber (Zinnober) führte früher den Namen Antimonzinnober, *Cinnabar Antimonii*. Auch durch Destillation einer Lösung von Schwefelantimon in Salzsäure (siehe *Liquor stibii chlorati*), wobei zunächst Wasser und Salzsäure, später reines Chlorantimon übergeht, läßt sich diese Verbindung rein erhalten.

Zur Darstellung des reinen Antimonchlorürs in größerer Menge verfährt man in folgender Weise:

In den Tubus *a* der Vorlage *A* (Fig. 126) wird ein etwa 0,5 m langes und 1,5 cm weites, unten verengtes Glasrohr luftdicht eingepaßt und mit groben Antimonstücken: Sb, locker angefüllt. Hierauf leitet man durch das in den Tubus *b* eingefügte Glasrohr Chlorgas, welches durch konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einer Waschflasche befindet, zuvor getrocknet ist, ein. Das Chlor wird alsdann von dem Antimon unter Wärmeentwickelung vollständig gebunden.

Fig. 126.



Anfänglich entsteht hierbei Antimonchlorür, welches sich jedoch durch die weitere Einwirkung des Chlors zum Teil in Antimonchlorid verwandelt:

$$Sb + Cl^3 = SbCl^3$$
$$SbCl^3 + Cl^2 = SbCl^5.$$

In dem Maße, wie sich das flüssige Antimonchlorid in der Vorlage *A* ansammelt und infolgedessen das Antimon in dem unteren Teile des Glasrohres verschwindet, schiebt man dasselbe, durch Nachfüllen von Antimonstückchen von dem oberen Ende des Rohres aus, nach unten. Der Chlorstrom kann

hierbei sehr rasch eintreten, ohne daß Chlor aus dem mit Antimon gefüllten Rohre entweicht.

Das auf obige Weise gebildete Gemisch aus Antimonchlorür: $SbCl^3$, und Antimonchlorid: $SbCl^5$, wird zur Überführung in Antimonchlorür: $SbCl^3$, in eine tubulierte Retorte gebracht und allmählich mit fein gepulvertem Antimon (auf 100 Tle. $SbCl^5$ 28 Tle. Sb) versetzt. Unter Wärmeentwickelung entsteht hierdurch, namentlich, wenn schließlich die Masse noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt wird, Antimonchlorür, welches durch Destillation auf dem Drahtnetze oder im Sandbade, nachdem die Retorte mit einer zu kühlenden Vorlage versehen ist, gereinigt wird:

$$3\,SbCl^5 + 2\,Sb = 5\,SbCl^3.$$

Eigenschaften. Das reine Antimonchlorür bildet eine weiße, durchscheinende, blätterig-kristallinische, weiche Masse, welche bei 73,2° schmilzt und bei 223° siedet. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Kristalle beträgt bei 73,2° 2,676; das spezifische Gewicht des Dampfes, entsprechend der Formel $SbCl^3$, 8,1 (Luft = 1) oder 112,42 (H = 1). An der Luft liegend, zieht die Verbindung Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine trübe, flüssige Masse, welche auf Zusatz von mehr Wasser in Salzsäure und Basisch-Chlorantimon hydrolytisch gespalten wird. Die Zusammensetzung des letzteren ist je nach der Menge des einwirkenden Wassers, der Temperatur und der Dauer des Auswaschens eine verschiedene. Die durch kaltes Wasser aus dem Antimonchlorür abgeschiedene Verbindung ist der Zusammensetzung nach als Antimonoxychlorür: SbOCl, zu betrachten:

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2\,HCl,$$

das durch heißes Wasser gefällte, weiße, kristallinische Pulver besteht dagegen im wesentlichen aus Algarotpulver, einer Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd: $2\,SbOCl + Sb^2O^3$:

$$4\,SbCl^3 + 5\,H^2O = (2\,SbOCl + Sb^2O^3) + 10\,HCl.$$

Versetzt man 1 Mol. $SbCl^3$ mit 3 bis 10 Mol. Wasser, so besitzt das gebildete Antimonoxychlorür (nach einigem Stehen) kristallinische Beschaffenheit, wogegen es bei Anwendung von 10 bis 45 Mol. Wasser nur als amorphes Pulver resultiert. Auch durch Erhitzen von 1 Mol. $SbCl^3$ mit 1 Mol. Alkohol auf 160° läßt sich Antimonoxychlorür in weißen Kristallen erhalten (Schaeffer).

Löst man Antimonoxyd in siedendem Antimontrichlorid, so resultiert beim Erkalten eine perlgraue, kristallinische Masse: $SbOCl + 7\,SbCl^3$, welche durch Einwirkung von absolutem Alkohol in die Verbindung $2\,SbOCl + Sb^2O^3$ übergeht. Antimontrisulfid liefert unter den gleichen Bedingungen die gelbliche kristallinische Verbindung $2\,SbSCl + 7\,SbCl^3$, bezüglich die rötliche, amorphe Verbindung $2\,SbSCl + 3\,Sb^2S^3$ (Schneider).

Eine konzentrierte Lösung von Weinsäure verhindert, infolge Bildung komplexer Antimon-Weinsäure-Anionen, welche durch Wasser nicht hydrolytisch gespalten werden, die Fällung des Antimonchlorürs mit Wasser. In starkem Alkohol, in Äther, in Benzol, in Schwefelkohlenstoff ist das Antimonchlorür ohne Zersetzung löslich.

Das Antimonchlorür verbindet sich mit vielen Metallchloriden, sowie auch mit Chlorwasserstoff zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen, z. B.: $2KCl + SbCl^3$, $3KCl + SbCl^3$, $3NaCl + SbCl^3$, $2NH^4Cl + SbCl^3 + H^2O$, $3NH^4Cl + SbCl^3 + 1^1/_2H^2O$, $BaCl^2 + SbCl^3 + 2^1/_2H^2O$ usw.; $2SbCl^3 + HCl + 2H^2O$ (bei 16° C schmelzend).

Algarotpulver.

Syn.: *Pulvis Algaroti, Pulvis angelicus.*

Mit obigen Namen bezeichnet man gewöhnlich das weiße, kristallinische Pulver, welches beim Vermischen einer mehr oder minder konzentrierten Lösung von Antimontrichlorid mit der 15- bis 20fachen Menge heißen Wassers resultiert. Die Zusammensetzung dieses gegen Ende des 16. Jahrhunderts von dem Veroneser Arzt Victor Algarotus zuerst arzneilich angewendeten Präparates ist keine vollständig konstante. Wendet man jedoch zur Zersetzung des Antimonchlorürs mehr als 45 Mol. Wasser an, so entspricht die Zusammensetzung des Präparates, wenn man 1 Tl. $SbCl^3$ mit 5 bis 50 Tln. Wasser mischt, der Formel $2SbOCl + Sb^2O^3$. Das Algarotpulver scheidet sich häufig zunächst nur als amorpher Niederschlag ab, der sich jedoch allmählich in ein Haufwerk feiner, glänzender Nadeln verwandelt. In vollständiger Reinheit, und zwar in rhombischen Kristallen, wird die Verbindung $2SbOCl + Sb^2O^3$ erhalten, wenn man 1 Mol. $SbCl^3$ mit 3 Mol. Alkohol auf 140 bis 150° erhitzt. Durch anhaltendes Auswaschen mit heißem Wasser, schneller durch Digerieren mit Natriumcarbonatlösung, läßt sich dem Algarotpulver das Chlor vollständig entziehen (s. Antimonoxyd).

Liquor stibii chlorati.

Syn.: Flüssige Spießglanzbutter, *Butyrum Antimonii s. Stibii liquidum.*

Unter obigen Bezeichnungen ist eine Auflösung von Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure zur Darstellung anderer Antimonpräparate, als Bronzierflüssigkeit für Stahl, sowie in beschränktem Umfange auch für arzneiliche Zwecke im Gebrauch.

Darstellung. Man bringt in einen geräumigen Kolben 4 Tle. roher, möglichst arsenfreier Salzsäure vom spezif. Gew. 1,16 bis 1,17, fügt hierzu allmählich 1 Tl. sehr fein gepulverten Schwefelantimons und erwärmt die Mischung, nachdem die Einwirkung in der Kälte nachgelassen hat, an einem gut ventilierten Orte, unter zeitweiligem Umschütteln, so lange auf dem Wasserbade oder auf dem Sandbade, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat und das Schwefelantimon ganz oder wenigstens nahezu gelöst ist (F. Mohr):

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb^2S^3} + 6HCl = 3H^2S + \underset{\text{Chlorantimon.}}{2SbCl^3}$$

Obschon nach vorstehender Gleichung 336,4 Tle. Schwefelantimon zur Lösung nur 684 Tle. roher Salzsäure von 32 Proz. HCl erfordern, so wendet man in praxi doch nahezu die doppelte Menge davon an, weil einesteils in dem Maße, wie die Säure durch gebildetes Antimonchlorür schwächer wird, die Einwirkung derselben auf das Schwefelantimon sich sehr verlangsamt, anderenteils durch Verdampfung beträchtliche Mengen Salzsäure verloren gehen.

Die Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelantimon findet um so rascher statt, je feiner letzteres gepulvert und je konzentrierter die Salzsäure

ist. Die Auflösung kann auch dadurch beschleunigt werden, daß man dem erhitzten Gemisch von Zeit zu Zeit vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure zufügt. Die Erwärmung muß jedoch alsdann so lange fortgesetzt werden, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen.

Ist das Schwefelantimon nahezu gelöst, so läßt man die Flüssigkeit absetzen, indem man den Kolben auf die Seite legt, und gießt dieselbe in eine gut glasierte Porzellanschale klar ab. Der Rückstand kann entweder durch Asbest filtriert werden, oder man rührt ihn von neuem mit wenig roher Salzsäure an, kocht nötigenfalls noch kurze Zeit und läßt die Flüssigkeit abermals absetzen. Die gesamte Menge der so erhaltenen, möglichst geklärten Flüssigkeit wird alsdann im Sandbade etwa bis auf die Hälfte eingedampft. Hierauf läßt man von neuem absetzen und bringt alsdann die möglichst geklärte Flüssigkeit in eine tubulierte Retorte. Der Rest ist durch Asbest zu filtrieren. Nachdem man die Retorte in direkte Verbindung mit einer etwas Wasser enthaltenden, abzukühlenden Vorlage (s. S. 332) gebracht hat, wird die gesamte Lösung im Luft-[1]) oder Sandbade der Destillation unterworfen und diese mit eingelegter Platinspirale (zur Verhütung des Stoßens) zunächst so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser, welches von Zeit zu Zeit in der Vorlage zu erneuern ist, eine starke milchige Trübung veranlaßt. Man wechselt hierauf die Vorlage und setzt dann die Destillation so lange fort, bis sich nur noch ein sehr kleiner Rückstand in der Retorte befindet. Bei dieser Operation geht zunächst Wasser, Salzsäure und das etwa noch vorhandene Arsen als Chlorarsen über, welches bei 134° siedet. Letzteres ist vollkommen entfernt, sobald das bei 223° siedende Chlorantimon anfängt überzudestillieren. Dieser Punkt kennzeichnet sich durch die starke Trübung, welche ein Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser verursacht. Setzt man alsdann die Destillation nach dem Wechsel der Vorlage weiter fort, so geht schließlich reines, allmählich kristallinisch erstarrendes Antimonchlorür über, während das vorhandene Chlorblei, Chloreisen usw. in dem Destillationsrückstande verbleiben. Das so gewonnene Chlorantimon ist alsdann durch gelindes Erwärmen zu lösen und die Lösung mit Wasser, dem man ein gleiches Gewicht reiner, offizineller Salzsäure zugesetzt hat, so weit zu verdünnen, bis die Flüssigkeit ein spezif. Gew. von 1,34 bis 1,36, entsprechend einem Gehalt von etwa $33^1/_3$ Proz. $SbCl^3$, besitzt. 100 Tle. Destillat werden hierzu 60 bis 70 Tle. $12^1/_2$ Proz. HCl enthaltender Salzsäure erfordern.

Nach E. Reichardt läßt sich ein arsenfreier, jedoch nicht ganz farbloser *Liquor stibii chlorati* erzielen, wenn man 1 Tl. sehr fein gepulverten Schwefelantimons mit 4 Tln. möglichst arsenfreier, roher Salzsäure in einem geräumigen Glaskolben bis zum Sieden erhitzt, nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung die Flüssigkeit, in der sich noch etwas unverändertes Schwefelantimon befindet, erkalten läßt, mit Wasser bis zur beginnenden

[1]) Als Luftbäder können für diese und ähnliche Destillationen zweckmäßig konische, aus zusammengenietetem Eisenblech gefertigte Gefäße (Fig. 127) mit lose eingesetztem Eisenblechboden (*a*) Verwendung finden (Babosche Siedebleche). Um die direkte Berührung der Retorte mit den Wandungen des Eisenblechgefäßes (*b*) zu vermeiden, sind an denselben einige Stiele von Tonpfeifen (*c*) befestigt. Die zur Destillation dienende Retorte ist in *b* so weit einzusenken, daß der Boden derselben nur wenig von dem Boden *a* des Luftbades entfernt ist und die Wandungen der Retorte möglichst an die Pfeifenstiele *c* anschließen.

Fig. 127.



Trübung versetzt, nach 24 stündigem Stehen filtriert und das klare Filtrat mit der sechsfachen Menge heißen Wassers vermischt. Das Arsen verbleibt unter obigen Bedingungen als Schwefelarsen in dem Rückstande. Das kristallinisch ausgeschiedene Algarotpulver ist alsdann nach dem Absetzen zu sammeln, einigemal mit Wasser auszuwaschen, bei 20 bis 30° zu trocknen und endlich von neuem in Salzsäure zu lösen. - Zu letzterem Zwecke übergießt man 1 Tl. des lufttrockenen Algarotpulvers mit $3^1/_2$ Tln. reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl, läßt die Mischung, ohne zu erwärmen, unter zeitweiligem Umschwenken 24 Stunden stehen, filtriert hierauf vom ausgeschiedenen Chlorblei durch Asbest ab und bringt endlich die Lösung durch Verdünnen mit Salzsäure oder durch Eindampfen im Wasserbade auf das spezif. Gew. 1,34 bis 1,36.

Um jedoch den nach E. Reichardt bereiteten *Liquor stibii chlorati* farblos und metallfrei zu erhalten, ist das fertige Präparat noch nach obigen Angaben durch Destillation zu reinigen.

Die theoretische Ausbeute an reinem Antimontrichlorid: $SbCl^3$, beträgt aus 100 Tln. Schwefelantimon 134,8 Tle., mithin die an *Liquor stibii chlorati* von $33^1/_3$ Proz. $SbCl^3$ 404,4 Tle.:

$$\underset{(336,4)}{Sb^2S^3} : \underset{(453,4)}{2SbCl^3} = 100 : x; \quad x = 134,8.$$

In praxi wird sich die Ausbeute natürlich geringer gestalten, je nachdem das angewendete Schwefelantimon eine größere oder geringere Reinheit besitzt.

Prüfung. Der für arzneiliche Zwecke verwendete *Liquor stibii chlorati* bilde eine farblose Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,34 bis 1,36, welche beim Erhitzen auf einem Porzellanscherben sich vollständig verflüchtigt. Die weitere Reinheit ergibt sich durch folgende Reaktionen:

Blei. a) Der mit einem mehrfachen Volum Alkohol vermischte Liquor erleide keine Trübung — Chlorblei —.

b) Versetzt man den mit Wasser verdünnten Liquor mit Kalilauge im Überschuß, so verschwinde der zunächst entstandene Niederschlag wieder. Fügt man zu der nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit klares Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium, so darf die Flüssigkeit nicht getrübt werden — Blei, Kupfer, Zink —.

c) Der mit dem doppelten Gewicht gepulverter Weinsäure versetzte Liquor werde auf Zusatz eines mehrfachen Volums verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt, sondern liefere beim Schütteln nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung.

Kupfer. Das Filtrat des mit Ammoniak im Überschuß versetzten Liquors zeige keine Blaufärbung.

Eisen. Der mit Weinsäurelösung verdünnte Liquor erleide auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Blaufärbung.

Antimonpentachlorid ($SbCl^5$). Fügt man den mit Weinsäurelösung verdünnten klaren, eisenfreien Liquor zu einer verdünnten, jodsäurefreien Jodkaliumlösung, so darf sich kein Jod ausscheiden. Letzteres ist durch Schütteln mit Chloroform, an der auftretenden violetten Färbung desselben, zu erkennen:

$$SbCl^5 + 2KJ = SbCl^3 + 2KCl + 2J.$$

Arsen. Der mit einem doppelten Volum des Bettendorfschen Reagens (s. S. 215) gemischte Liquor zeige nach einstündigem Stehen keine Bräunung von ausgeschiedenem Arsen.

Antimonchlorid: Fünffach-Chlorantimon, Antimonpentachlorid: $SbCl^5$. Diese Verbindung entsteht durch Einleiten von trockenem überschüssigem Chlor in geschmolzenes Antimonchlorür oder durch Erwärmen von Antimon in einem lebhaften Chlorstrome (H. Rose).

Das Antimonchlorid bildet eine farblose oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Chlor und Antimonchlorür zerfällt. Im luftverdünnten Raume läßt es sich dagegen ohne Zersetzung destillieren; unter einem Druck von 22 mm siedet es bei 79° C, wogegen Antimontrichlorid unter denselben Bedingungen erst bei 113,5° C siedet. Bei —6° verwandelt sich das Fünffach-Chlorantimon in eine Kristallmasse. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine weiße, in Chloroform unlösliche Masse: $SbCl^5 + 4H^2O$. Mit wenig eiskaltem Wasser zusammengebracht, liefert das Antimonpentachlorid das Hydrat $SbCl^5 + H^2O$, welches aus Chloroform in dünnen Blättchen kristallisiert (Anschütz). Mit viel Wasser gemischt, zersetzt es sich in Antimonsäure und Salzsäure; Weinsäure hindert, infolge Bildung komplexer Antimon-Weinsäure-Anionen, die Abscheidung der Antimonsäure.

Dem Antimonchlorür: $SbCl^3$, entspricht ein **Antimonbromür:** $SbBr^3$, und ein **Antimonjodür:** SbJ^3, welche sich durch direkte Vereinigung der Elemente bilden. Man löst zu diesem Behufe Brom oder Jod in Schwefelkohlenstoff, trägt fein gepulvertes, überschüssiges Antimon ein und läßt die erzielte Lösung verdunsten.

Das **Antimonbromür:** $SbBr^3$, bildet farblose, sublimierbare, rhombische Oktaeder, die bei 93° schmelzen und bei 275° sieden (Kopp). Durch Wasser wird es ähnlich dem Chlorür zersetzt.

Das **Antimonjodür:** SbJ^3, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, rotbraunen, sublimierbaren, sechsseitigen Blättchen, die bei 167° schmelzen. Durch langsame Sublimation bei 100° C geht es in gelbgrüne, rhombische Kristalle über, die sich bei 110° C wieder in die gewöhnliche, rote Modifikation verwandeln. Aus belichteter Schwefelkohlenstofflösung resultiert das Antimonjodür in roten, monoklinen Kristallen (Cooke). Durch Wasser wird es in gelbes Antimonoxyjodid von wechselnder Zusammensetzung übergeführt. Antimonoxyjodide werden auch gebildet bei der Einwirkung von Jodkaliumlösung auf Antimontrichlorid, sowie von alkoholischer Jodlösung auf wässerige, etwas Weinsäure enthaltende Brechweinsteinlösung.

Antimonpentabromid: $SbBr^5$, ist kaum bekannt. **Antimonpentajodid:** SbJ^5, resultiert als dunkelbraune, kristallinische Masse beim Erhitzen von Antimon mit überschüssigem Jod in einer mit CO^2 gefüllten, zugeschmolzenen Röhre auf 130° C. Es schmilzt unter Zersetzung bei 78 bis 79° C (Pendleton).

Antimonfluorür: SbF^3, wird durch Lösen von Antimonoxyd in ziemlich konzentrierter Fluorwasserstoffsäure und Verdunsten dieser Lösung bei mäßiger Wärme erhalten. Farblose, durchsichtige, zerfließliche Kristalle, die sich in Wasser ohne Trübung lösen (Berzelius). Das Antimonfluorür verbindet sich mit 1, 2, 3 und mehr Molekülen der Alkalifluoride, sowie auch mit den Alkalisulfaten zu kristallisierbaren, nicht hygroskopischen Doppelverbindungen. Letztere dienen in der Baumwollenfärberei als Beize. Die Verbindung $SbF^3 + NaF$ entsteht durch Eintragen eines innigen Gemenges von 1 Mol. Sb^2S^3, 4 Mol. CaF^2 und 2 Mol. $NaNO^3$ in erwärmte Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,530 und darauf folgendes Auskochen der resultierenden, dicken, teilweise öligen Masse mit Wasser (Frölich):

$Sb^2S^3 + 4CaF^2 + 2NaNO^3 + 4H^2SO^4 = 2[SbF^3 + NaF] + 4CaSO^4 + 2NO + 3S + 4H^2O$.

Die Verbindung $2SbF^3 + K^2SO^4$ entsteht beim Lösen von 100 Tln. Sb^2O^3 in einem Gemisch von 60 bis 80 Tln. Wasser, 15 Tln. Salzsäure von 33 Proz. und so viel starker Flußsäure, als zur Lösung erforderlich ist, und Versetzen dieser Lösung mit 58 Tln. K^2SO^4; glänzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die entsprechende Verbindung $2SbF^3 + (NH^4)^2SO^4$ bildet leicht lösliche, oktaedrische Kristalle. Beide Doppelsalze dienen als Beize.

Antimonfluorid: SbF^5, soll als gummiartige Masse beim Verdunsten einer Lösung von Antimonsäure in Flußsäure erhalten werden (Berzelius).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Antimons.

An Oxyden sind bekannt:

Sb^2O^3: Antimonoxyd oder Antimonigsäureanhydrid oder Antimontrioxyd,
Sb^2O^4: Antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd,
Sb^2O^5: Antimonsäureanhydrid oder Antimonpentoxyd.

An Säuren:

H^3SbO^3: Antimonige Säure,
$HSbO^2$: Metantimonige Säure,
H^3SbO^4: Antimonsäure,
$H^4Sb^2O^7$: Pyroantimonsäure,
$HSbO^3$: Metantimonsäure.

Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, Antimontrioxyd: Sb^2O^3 oder Sb^4O^6.

Molekulargewicht: 288,4 oder 576,8 (*282,21* oder *572,48 H = 1*).
(In 100 Tln., Sb: 83,35, O: 16,65.)

Syn.: *Stibium oxydatum album, Stibium oxydatum emeticum, Stibium oxydatum griseum, Flores antimonii*, Spießglanzoxyd, Antimonweiß.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheinen schon Dioskorides und Plinius das Antimonoxyd gekannt zu haben, doch sprechen erst Aëtius im 6. Jahrhundert und Geber im 8. Jahrhundert bestimmt davon. Im 15. Jahrhundert gab Basilius Valentinus eingehendere Vorschriften zu seiner Bereitung. In reinem Zustande wurde es zuerst von Proust im Jahre 1802 dargestellt.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur als Antimonblüte oder Weißspießglanzerz fertig gebildet vor (vgl. S. 412); künstlich kann dasselbe auf verschiedenen Wegen bereitet werden.

1. Auf trockenem Wege. Verbrennt man das Antimon an der Luft oder erhitzt man es bei beschränktem Luftzutritt, so bildet sich ein weißer Rauch von Antimonoxyd, welcher sich zu glänzenden, nadelförmigen Kristallen verdichtet — *Flores antimonii*, Spießglanzblumen —. Zur Darstellung der Spießglanzblumen erhitzt man Antimon in einem schräg liegenden, lose bedeckten Tiegel zur Rotglut; das gebildete Antimonoxyd setzt sich an dem oberen Teile des Tiegels an, von wo es leicht entfernt

werden kann (**Liebig**). Auch durch Erhitzen des Antimons in einem schwer schmelzbaren Glasrohre in einem trockenen Luftstrome läßt sich Antimonoxyd gewinnen (**Terreil**).

Das auf diese Weise dargestellte Antimonoxyd enthält jedoch stets kleinere oder größere Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4.

2. **Auf nassem Wege.** a) 1 Tl. sehr fein gepulverten Antimons wird mit 4 Tln. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,18 und 8 Tln. Wasser so lange bis nahe zum Sieden erhitzt, als sich noch eine Einwirkung bemerkbar macht. Das gebildete Antimonoxyd ist alsdann mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen. Das auf diese Weise gewonnene Präparat führte früher wegen seiner grauen, durch etwas unverändert gebliebenes Antimon verursachten Farbe den Namen *Stibium oxydatum griseum*. Das *Stibium oxydatum griseum* enthält ebenso wie die *Flores Antimonii* meist kleine Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4 (**Bucholz**).

b) Am bequemsten erhält man das Antimonoxyd in reinem Zustande durch Digestion von Algarotpulver mit Natriumcarbonatlösung. Zu diesem Zwecke gießt man eine beliebige Menge *Liquor stibii chlorati* unter Umrühren in die 15fache Menge heißen Wassers. Das hierdurch abgeschiedene Algarotpulver: $2SbOCl + Sb^2O^3$, läßt man absetzen, gießt die überstehende saure Flüssigkeit ab und wäscht es durch wiederholte Dekantation mit warmem Wasser bis nahezu zur neutralen Reaktion aus. Schließlich bringt man den feuchten Niederschlag in eine Porzellanschale, erwärmt dieselbe im Dampfbade und setzt unter Umrühren so viel Natriumcarbonatlösung zu, daß eine stark alkalische Reaktion eintritt. Unter Aufbrausen verwandelt sich hierdurch das noch vorhandene Oxychlorür des Antimons in Antimonoxyd (**Proust**):

$$(2SbOCl + Sb^2O^3) + Na^2CO^3 = 2Sb^2O^3 + 2NaCl + CO^2.$$

Das Auswaschen ist hierauf, nachdem die alkalische Mischung noch einige Zeit erwärmt ist, von neuem zu beginnen und so lange fortzusetzen, bis im Filtrat durch Silberlösung keine Chlorreaktion mehr eintritt. Schließlich werde das Präparat bei mäßiger Wärme getrocknet.

100 Tle. *Liquor stibii chlorati* von $33^1/_3$ Proz. $SbCl^3$ liefern der Theorie nach 21,19 Tle. Antimonoxyd:

$$2SbCl^3 : Sb^2O^3 = 100 : x; \quad x = 21{,}19.$$
(453,4 = 1360 (288,4)
von 33,3 Proz.)

Eigenschaften. Das auf nassem Wege aus Algarotpulver bereitete Antimonoxyd bildet ein weißes, kristallinisches, neutral reagierendes Pulver. Erhitzt man dasselbe, so färbt es sich gelb und verwandelt sich bei Luftzutritt allmählich unter Aufnahme von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4. Bei Luftabschluß läßt es sich leicht schmelzen und unzersetzt sublimieren. Die Dampfdichte des Antimonoxyds entspricht bei 1560° der Formel Sb^4O^6. Im kristallisierten Zustande ist es dimorph, indem es als **Senarmontit** in regulären Oktaedern vom spezif. Gew. 5,22 bis 5,33, als **Valentinit** in rhombischen Prismen vom spezif. Gew. 5,6 auftritt. In Wasser ist das Antimonoxyd fast unlöslich, ebenso in offizineller Salpetersäure, dagegen löst es sich leicht in Salzsäure zu Antimonchlorür; in Königswasser, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Antimonchlorür oder -chlorid. Auch in Weinsäure und in sauren weinsauren Alkalien, sowie in Kali- und



Natronlauge ist dasselbe; namentlich im frisch bereiteten Zustande, leicht löslich.

Das Antimonoxyd unterscheidet sich von den ihm im Äußeren sehr ähnlichen Verbindungen, dem antimonsauren Antimonoxyd: Sb^2O^4, dem Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und der Metantimonsäure: $HSbO^3$, dadurch, daß es leicht beim Erhitzen schmilzt, sowie, daß es beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberlösung reduzierend auf dieselbe einwirkt, indem es sich dabei in Antimonsäure verwandelt, und endlich auch dadurch, daß es beim Erwärmen mit Salzsäure und Jodkalium kein Jod frei macht (s. unten).

Das Antimonoxyd verhält sich gegen starke Säuren wie eine schwache Base, gegen starke Basen wie eine schwache Säure. Die Antimonsalze anorganischer Säuren sind sehr unbeständiger Natur; schon beim Zusammenbringen mit Wasser erleiden sie hydrolytisch, unter Abscheidung von Antimonoxyd bzw. Antimonhydroxyd, eine Zersetzung. Das dreiwertige Kation $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ ist nur ein sehr schwaches. Beständiger sind die Salze einiger organischer Säuren, wie z. B. der Brechweinstein. Die Antimonoxydsalze leiten sich von den betreffenden Säuren derartig ab, daß in denselben entweder Wasserstoffatome durch die einwertige Gruppe SbO: Antimonyl, oder durch 1 Atom des dreiwertigen Antimons: Sb, vertreten sind, z. B. $SbO.NO^3$: Antimonnitrat, $Sb^2(SO^4)^3$: Antimonsulfat, als weiße, kristallinische Massen zu erhalten durch Lösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure, bezüglich in heißer, konzentrierter Schwefelsäure.

Wird Antimonoxyd mit Alkalicarbonat zusammengeschmolzen, so treibt es aus letzterem die Kohlensäure aus; beim Behandeln der Schmelze mit heißem Wasser bleibt jedoch das unveränderte Oxyd wieder zurück. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht eine in Wasser lösliche Kalium- bezüglich Natriummetantimonit enthaltende Masse.

Die salzartigen Verbindungen, welche das Antimonoxyd beim Kochen oder Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat eingeht, können als Salze der metantimonigen Säure: $HSbO^2$, als Metantimonite (s. unten) aufgefaßt werden. Die Verbindung $HSbO^2$ fungiert als schwache einbasische Säure, da dieselbe in geringem Maße in die Ionen $H^{\cdot}$ und $SbO^{2\prime}$ zerfällt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Antimonoxyds ergibt sich zunächst durch die rein weiße Farbe und durch die leichte Löslichkeit derselben in Salzsäure oder in Weinsäure. Die salzsaure Lösung des Antimonoxyds ist dann weiter auf Blei, Kupfer, Zink, Eisen und Arsen in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise zu prüfen.

Chlornatrium. Mit Wasser geschüttelt, gebe das Filtrat weder mit Silberlösung eine Trübung, noch hinterlasse es beim Verdunsten einen Rückstand.

Algarotpulver. Mit chlorfreier Natriumcarbonatlösung digeriert, gebe das Filtrat nach dem Übersättigen mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitratlösung keine Reaktion auf Chlor, auch enthalte jenes Filtrat weder Schwefelsäure — nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch Chlorbaryum zu erkennen — noch Salpetersäure — durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung (s. S. 325) nachzuweisen —.

Antimonsäuren. Die durch Auflösen des Antimonoxyds in Salzsäure erzielte Lösung veranlasse nach dem Verdünnen mit Weinsäurelösung in verdünnter, jodsäurefreier Jodkaliumlösung keine Abscheidung von Jod; letztere würde sich durch eine Violettfärbung des damit geschüttelten Chloroforms

oder Schwefelkohlenstoffs bemerkbar machen. Auch durch direktes Erwärmen des fraglichen Antimonoxyds mit reinem Jodkalium und chlorfreier Salzsäure wird die gleiche Reaktion hervorgerufen:

$$Sb^2O^5 + 10KJ + 10HCl = 2SbJ^3 + 10KCl + 5H^2O + 4J.$$
$$Sb^2O^4 + 8KJ + 8HCl = 2SbJ^3 + 8KCl + 4H^2O + 2J.$$

Als **Antimonglas**, *Vitrum antimonii*, bezeichnet man eine rote, glasartige Masse, welche durch Zusammenschmelzen von Antimonoxyd und Schwefelantimon erhalten wird. Dasselbe wurde früher zur fabrikmäßigen Darstellung von Antimonpräparaten, namentlich von Antimonchlorür und von Brechweinstein, verwendet. Zu diesem Behufe schmolz man Spießglanzasche, *Cinis antimonii*, welche durch Rösten von Schwefelantimon bereitet wird (siehe S. 412) und im wesentlichen aus antimonsaurem Antimonoxyd gemischt mit Schwefelantimon besteht, entweder für sich oder nach Zusatz von Schwefelantimon.

Antimonige Säure. Das Hydrat des Antimonoxyds, das **Antimonhydroxyd** oder die **antimonige Säure**: H^3SbO^3 oder $Sb(OH)^3$, scheidet sich als ein weißer Niederschlag ab bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Brechweinsteinlösung. Sie entsteht ferner durch freiwillige Zersetzung des weinsauren Antimonyls: $C^4H^5(SbO)O^6$, welches aus Baryumbrechweinstein: $[C^4H^4(SbO)O^6]^2Ba$, durch verdünnte Schwefelsäure erhalten werden kann. Die antimonige Säure bildet ein feines, weißes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches sich leicht unter Abgabe von Wasser in metantimonige Säure bezüglich in Antimonoxyd verwandelt.

Die **metantimonige Säure**: $HSbO^2$ oder $SbO.OH$, wird als ein weißer, amorpher Niederschlag erhalten, wenn Antimonchlorürlösung mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat versetzt wird:

$$SbCl^3 + 3KOH = SbO.OH + 3KCl + H^2O.$$

In einem Überschuß von Kalium- oder Natriumhydroxyd, nicht dagegen in Kalium- oder Natriumcarbonat und in Ammoniak löst sich die metantimonige Säure zu metantimonigsaurem Kalium oder Natrium wieder auf:

$$HSbO^2 + KOH = KSbO^2 + H^2O.$$

Das Antimonhydroxyd: H^3SbO^3, sowie die metantimonige Säure: $HSbO^2$, besitzen nur eine geringe Beständigkeit, indem sie schon beim Kochen mit Wasser in Antimonoxyd übergeführt werden. Sie besitzen, ebenso wie das Antimonoxyd, sowohl die Eigenschaften einer schwachen Säure, da sie mit Kalium und Natrium Verbindungen: **Metantimonite** (s. oben), eingehen, als auch gleichzeitig die einer schwachen Base, indem sie mit starken Säuren unbeständige Salze des Antimonoxyds liefern, in welchen die Existenz des dreiwertigen Kations $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ wahrscheinlich ist.

Das **Natriummetantimonit**: $NaSbO^2 + 3H^2O$, kristallisiert aus einer heißen Lösung von Antimonoxyd in Natronlauge in farblosen, stark glänzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen, rhombischen Oktaedern.

Das **Kaliummetantimonit**: $KSbO^2$, ist nicht kristallisierbar.

Antimonsäureanhydrid oder **Antimonpentoxyd**: Sb^2O^5, das Anhydrid der Antimonsäure, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Antimonsäure: H^3SbO^4, Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$, oder Metantimonsäure: $HSbO^3$, auf eine Temperatur von 275° (Geuther):

$$2H^3SbO^4 = Sb^2O^5 + 3H^2O$$
$$H^4Sb^2O^7 = Sb^2O^5 + 2H^2O$$
$$2HSbO^3 = Sb^2O^5 + H^2O.$$

Auch beim Eindampfen von fein gepulvertem Antimon mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes auf 275° wird Antimonsäureanhydrid erhalten. Bei Glühhitze geht dasselbe unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über:

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Das Antimonsäureanhydrid bildet ein blaßgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in starker Salzsäure langsam lösliches, nicht schmelzbares Pulver von 5,6 spezif. Gew. Mit jodsäurefreiem Jodkalium und reiner Salzsäure erwärmt, entsteht eine braune, freies Jod enthaltende Lösung (s. oben). Ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Erwärmen davon nicht reduziert.

Antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd: Sb^2O^4, findet sich in der Natur als Antimonocker: Sb^2O^4, und als Stiblith: $Sb^2O^4 + H^2O$; es entsteht beim Glühen der Antimonsäure und ihres Anhydrids; beim Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft; beim Rösten des Schwefelantimons usw. Es bildet ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver von 6,69 spezif. Gew., welches auch von Säuren wenig angegriffen wird. Beim Erhitzen färbt es sich gelb, ohne zu schmelzen und ohne bei Luftzutritt sich zu verflüchtigen. Wird es bei Luftabschluß in geringer Menge einer lange anhaltenden, sehr intensiven Erhitzung ausgesetzt, so verflüchtigt es sich allmählich. Das Antimontetroxyd wird gewöhnlich als Antimonantimoniat: $Sb(SbO^4)$, oder als Antimonylmetantimoniat: $SbO(SbO^3)$, betrachtet. Wird dasselbe mit Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen, so verbleibt eine weiße, in kochendem Wasser lösliche Masse, $K^2Sb^2O^5$: Kaliumhypoantimoniat (Berzelius). Zu den Hypoantimoniaten gehören auch die als Romeït: $CaSb^2O^5$, und Ammiolit: $CuSb^2O^5$, bezeichneten Mineralien.

Antimonsäure oder Orthoantimonsäure: H^3SbO^4, wird durch tropfenweises Eintragen von Fünffach-Chlor-Antimon in kaltes Wasser als ein gelatinöser Niederschlag von metallartig zusammenziehendem Geschmack und deutlich saurer Reaktion erhalten:

$$2SbCl^5 + 8H^2O = 2H^3SbO^4 + 10HCl.$$

Der auf einer Gipsplatte getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $2H^3SbO^4 + H^2O$. Über Schwefelsäure getrocknet, wird die Säure wasserfrei: H^3SbO^4 (Daubrawa). Die Antimonsäure besitzt ebenso wie die Phosphor- und Arsensäure die Fähigkeit, leicht in anhydrische Säuren überzugehen. Schon bei 100° gibt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$:

$$2H^3SbO^4 = H^4Sb^2O^7 + H^2O,$$

bei 200° geht letztere in Metantimonsäure: $HSbO^3$, über:

$$H^4Sb^2O^7 = 2HSbO^3 + H^2O.$$

Wird das Erhitzen auf 275° fortgesetzt, so entsteht Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5:

$$2HSbO^3 = Sb^2O^5 + H^2O,$$

welches schließlich, über 300° erhitzt, unter Abgabe von Sauerstoff in das beständige antimonsaure Antimonoxyd: Sb^2O^4, übergeht (Unterschied von der Arsensäure s. S. 391):

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Die Ionen der Antimonsäure sind denen der Phosphorsäure und Arsensäure ähnlich (s. S. 377 u. 390), stehen letzteren jedoch an Stärke nach. Die Salze der dreibasischen Antimonsäure: H^3SbO^4 oder $SbO(OH)^3$, werden

als **Antimoniate**, die der vierbasischen Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$ oder $Sb^2O^3(OH)^4$, als **Pyroantimoniate**, die der einbasischen Metantimonsäure: $HSbO^3$ oder $SbO^2(OH)$, als **Metantimoniate** bezeichnet.

Wasserlösliche Antimonsäure. Wird Antimonpentachlorid in die 20- bis 25 fache Menge Eiswasser gegossen, die Mischung alsdann mit Chlor gesättigt, letzteres hierauf durch einen Luftstrom verjagt und der gebildete Antimonsäureniederschlag schließlich gesammelt, ausgewaschen und gepreßt, so löst sich derselbe in kaltem Wasser allmählich zu einer klaren, sauren Flüssigkeit wieder auf. Durch Ausfrierenlassen scheidet sich die Antimonsäure aus dieser Lösung in dünnen Blättchen aus, die lufttrocken die Zusammensetzung $H^3SbO^4 + \frac{1}{2} H^2O$ besitzen. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung dieser Säure einen weißen Niederschlag ab, wogegen organische Säuren und Alkohol keine Fällung verursachen. Kali- und Natronlauge geben einen in Wasser löslichen, in einem Überschluß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag (Delachroix).

Metantimonsäure: $HSbO^3 + 2H^2O$.

Syn.: *Acidum stibicum.*

Geschichtliches. Das Kaliumsalz der Metantimonsäure wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als *Antimonium diaphoreticum* bereitet. Die Metantimonsäure selbst wandte zuerst Kerkring im Jahre 1665 als *Materia perlata Kerkringii* arzneilich an.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von 1 Tl. fein gepulverten Antimons mit 6 Tln. Salpetersäure von 30 Proz. unter zeitweiligem Hinzufügen von etwas Salzsäure. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis alles graue Antimonpulver verschwunden ist, und dann die Masse zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Rückstand ist durch Auswaschen von anhaftender Salpetersäure vollkommen zu befreien und alsdann zu trocknen.

Auch durch Eindampfen des metantimonsauren Kaliums: $KSbO^3$, mit überschüssiger Salpetersäure und Auswaschen des Rückstandes läßt sich die Metantimonsäure leicht bereiten.

Eigenschaften. Die Metantimonsäure bildet ein weißes, nicht schmelzbares, in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure nahezu unlösliches Pulver von schwach saurer Reaktion. Von Weinsäure und konzentrierter Salzsäure wird sie gelöst und kann aus letzterer Lösung durch Zusatz von Wasser wieder gefällt werden. Im lufttrockenen Zustande enthält die Metantimonsäure 2 Mol. Wasser.

Die Metantimonsäure ist eine schwache, zu den Ionen $H^{\cdot}$ und $SbO^{3\prime}$ zerfallende einbasische Säure, deren Salze in Wasser schwer oder unlöslich sind. Dieselben werden, wie bereits erwähnt, als **Metantimoniate** bezeichnet. Auf 275° erhitzt, geht die Metantimonsäure unter Abgabe von Wasser in Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und dieses beim Glühen schließlich unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit der Metantimonsäure ergibt sich, außer durch vorstehende Eigenschaften, noch durch folgende Reaktionen:

Antimonoxyd. Mit ammoniakalischer Silberlösung digeriert, zeige sich keine Schwärzung.

Salpetersäure. Das Filtrat der mit Wasser digerierten Metantimonsäure gebe nach dem Vermischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäure

und Überschichten der heißen Mischung mit Eisenvitriollösung, selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone.

Kali. Digeriert man die Metantimonsäure mit Salpetersäure und verdampft das Filtrat, so darf nur ein sehr geringer, die Kaliumflammenreaktion nicht gebender Rückstand bleiben.

Über das metantimonsaure Kalium, *Kali stibicum:* $KSbO^3$, und das pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, s. Alkalimetalle.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen:

Sb^2S^3: Dreifach-Schwefelantimon oder Antimonsulfür,
Sb^2S^5: Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid.

Dreifach-Schwefelantimon, Antimonsulfür, Antimontrisulfid: Sb^2S^3.

Molekulargewicht: 336,4 *(234,09 H = 1).*

(In 100 Tln., Sb: 71,46; S: 28,54.)

Das Antimonsulfür ist in zwei Modifikationen bekannt, einer schwarzen, kristallinischen: *Stibium sulfuratum nigrum,* und einer roten, amorphen: *Stibium sulfuratum rubeum.*

I. Schwarzes Schwefelantimon.

Syn.: *Stibium sulfuratum nigrum, Antimonium crudum*, Schwefelspießglanz, Grauspießglanz.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war bereits im Altertum bekannt. Den Schwefelgehalt desselben erkannte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

Dieses wichtigste aller Antimonerze findet sich in größerer oder geringerer Reinheit in den Gängen des Ur- und Übergangsgebirges an verschiedenen Orten, so z. B. in Ungarn (Liptau, Rosenau, Felsöbanya), in Siebenbürgen, in Böhmen, am Harze, in Frankreich, in England, in Spanien, in Marokko, in Algier, in Sibirien, in Amerika, in Australien, in Japan, auf Chios, Borneo usw.

Gewinnung. Die Hauptmenge der im Handel befindlichen Verbindung wird durch Ausschmelzen des natürlichen Minerals, gewöhnlich in Tiegeln mit durchlöchertem Boden, bei möglichst niederer Temperatur — Aussaigern —, wobei die beigemengten Gesteine zurückbleiben, gewonnen. Auch durch Zusammenschmelzen von fein gepulvertem Antimon und Schwefel im Verhältnis von 7 : 3 läßt sich das schwarze Schwefelantimon bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon bildet entweder bleigraue, strahlig-kristallinische Massen, oder stahlglänzende, lange, säulenförmige Kristalle des rhombischen Systems. Das ausgeschmolzene, unter dem Namen *Antimonium crudum* im Handel befindliche Schwefelantimon hat meist die Gestalt abgestumpfter Kegel,

bedingt durch die Gefäße, in denen es im geschmolzenen Zustande erstarrte. Diese Massen haben von außen eine fast schwarze Farbe, auf dem Bruche zeigen sie sich strahlig-kristallinisch, graphitfarben. Das schwarze Schwefelantimon ist luftbeständig, spröde und daher leicht in ein grauschwarzes, stark abfärbendes, schweres Pulver zu verwandeln. Es ist leicht schmelzbar und bei Luftabschluß flüchtig. Das spezifische Gewicht beträgt 4,62. Gießt man das geschmolzene schwarze Schwefelantimon in kleinen Mengen unter Umrühren in kaltes Wasser, so erstarrt es infolge dieser plötzlichen Abkühlung zu einer roten amorphen Masse, welche ein rotbraunes Pulver liefert und nur noch ein spezifisches Gewicht von 4,2 besitzt. Diese amorphe, rotbraune Modifikation, welche leicht auch auf nassem Wege zu bereiten ist (siehe unten), leitet die Elektrizität nicht, während das kristallinische, schwarze Schwefelantimon ein Leiter derselben ist. Bei längerer Aufbewahrung im Licht, sowie durch Erhitzen auf 200° wird das amorphe Schwefelantimon wieder in das kristallinische verwandelt. An der Luft erhitzt, wird das Schwefelantimon zu Schwefligsäureanhydrid und antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4, oxydiert. Wasserstoffgas reduziert dasselbe in der Hitze, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, zu Antimon. In Wasser ist das Schwefelantimon unlöslich, löslich dagegen in Salzsäure, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Antimonchlorür. Salpetersäure verwandelt es, je nach der Konzentration, in Antimonoxyd oder Metantimonsäure; der Schwefel wird hierbei teilweise als solcher abgeschieden, teilweise zu Schwefelsäure oxydiert. Konzentrierte Schwefelsäure führt das Schwefelantimon beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in schwefelsaures Antimonoxyd über. In den Lösungen der Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle ist es unter Bildung von Sulfosalzen löslich: Sulfantimonite (siehe dort). Durch Säuren werden diese Sulfantimonite unter Abscheidung von rotem, amorphem Schwefelantimon und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt. Polysulfidlösungen lösen das Antimontrisulfid unter Bildung von Sulfantimoniaten. In Ammoniak- und in Ammoniumcarbonatlösung ist es so gut wie unlöslich (Unterschied von Arsentrisulfid).

Über das Verhalten des Schwefelantimons gegen ätzende und kohlensaure Alkalien siehe unter Kermes.

Prüfung. Das käufliche rohe Schwefelantimon sei so viel als möglich frei von Arsen, Blei und Kupfer. Um dies zu ermitteln, koche man dasselbe im fein gepulverten Zustande in einem mit Trichter verschlossenen, langhalsigen Kolben mit 10 Tln. reiner Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung; es muß hierdurch eine fast vollständige Lösung (bis auf etwa 1 Proz.) bewirkt werden und dürfen sich beim Erkalten derselben keine Kristalle von Chlorblei ausscheiden. Die weitere Prüfung der so erzielten Lösung auf Blei und Kupfer ist in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise auszuführen. Über die Prüfung auf Arsen s. unten.

Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Geschlämmtes Schwefelantimon.

Zur Darstellung dieses Präparates wird grobstrahliges, gut kristallinisch ausgebildetes rohes Schwefelantimon, welches möglichst wenig Blei, Kupfer und Eisen enthält, zunächst sehr fein gepulvert, alsdann geschlämmt und schließlich das so erhaltene, sehr fein verteilte Pulver zur Entfernung des Schwefelarsens mit verdünntem Ammoniak einige Tage unter öfterem Umrühren digeriert. Nach dem Sammeln auf einem Colatorium oder Filter wird das Präparat mit Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet.

Dasselbe sei möglichst frei von Arsen und enthalte nur Spuren von Blei und Kupfer. Zur Ausmittelung dieser Verunreinigungen ist ein Teil des Präparates in 10 Tln. reiner Salzsäure zu lösen und die hierdurch erzielte, möglichst klare Lösung in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise zunächst auf Blei und Kupfer zu prüfen.

Um das *Stibium sulfuratum nigrum laevigatum* auf Arsen zu prüfen, erwärme man 1 Tl. desselben mit 10 Tln. reiner Salzsäure und wenig Kaliumchlorat bis nahe zum Kochen. Die hierdurch erhaltene, nötigenfalls durch Asbest filtrierte klare Flüssigkeit werde sodann mit einem doppelten Volum Bettendorfscher Zinnchlorürlösung (s. S. 216) gemischt und die Mischung eine Stunde lang beiseite gestellt. Es zeige sich keine Braunfärbung oder Abscheidung brauner Flocken von Arsen.

Nach E. Biltz. 1,5 g fein zerriebenes *Stibium sulfuratum nigrum* (auch Kermes und Goldschwefel) werden mit 6 g trockenen, chlorfreien Natriumnitrats gemischt und das Gemisch portionsweise in einen schwach glühenden Porzellantiegel (nach jedesmal vollendeter Verpuffung) eingetragen, wobei man durch fortgesetzte Erhitzung und wenn nötig durch Umrühren Sorge trägt, daß die Oxydation vollständig stattfindet. Das Antimon wird hierbei in metantimonsaures Natrium, das Arsen in arsensaures Natrium verwandelt. Die noch heiß aus dem Tiegel herausgestochene Schmelze werde alsdann zerrieben, mit 15 g Wasser ausgekocht und die Lösung filtriert. Die vollkommen klare Flüssigkeit werde mit Salpetersäure angesäuert, bis zur Zersetzung des gebildeten Natriumnitrits gekocht — d. h. bis auf einen weiteren Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure keine roten Dämpfe mehr entweichen — und mit 10 Tropfen Silberlösung (1 : 20) versetzt. Auf die klare, anderenfalls zuvor filtrierte Mischung läßt man schließlich in einem nicht zu engen Reagenzglase einige Tropfen Ammoniak vorsichtig oben auffließen. Bei Anwesenseit von Arsen erfolgt an der Berührungsfläche eine Ausscheidung von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4, und zwar ist dieselbe bei sehr geringen Mengen von Arsen nur weißlich, bei mehr als $^1/_{10}$ Proz. Arsengehalt gelblich, fleischfarben, rötlich bis rot gefärbt. — Eine weißliche Trübung, infolge eines stets vorhandenen, sehr geringen Arsengehaltes dürfte wohl zu gestatten sein.

II. Rotes Schwefelantimon.

Syn.: *Stibium sulfuratum rubeum.*

Wie bereits oben erwähnt, läßt sich das amorphe, rote Schwefelantimon, welches zeitweilig als oxydfreier Mineralkermes, *Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico*, arzneilich angewendet wird, durch plötzliches Abkühlen des geschmolzenen, schwarzen, kristallinischen

wefelantimons erhalten. Leichter läßt sich dasselbe, besonders zum ıeilichen Gebrauche, auf nassem Wege in nachstehender Weise dar- .en.

Darstellung. 1. In eine im Verhältnis von 1:3 bereitete Lösung Weinsäure in Wasser werde unter Umrühren so viel *Liquor stibii chlorati* etragen, als sich klar darin auflöst, hierauf die Flüssigkeit noch mit mehrfachen Volum Wasser verdünnt und die Lösung mit Schwefel- erstoffgas gesättigt. Der nach der vollständigen Ausfällung erzielte gerote Niederschlag werde nach dem Absetzen abfiltriert, bis zur neu- n Reaktion mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, behutsam ausgepreßt bei gelinder Wärme, geschützt vor Licht, getrocknet.

Auch durch Sättigung einer wässerigen Auflösung von Brechweinstein Schwefelwasserstoff und schließliches Zufügen von etwas Salzsäure, läßt das rote Schwefelantimon leicht erhalten. Bei genügender Verdünnung 00) der Brechweinsteinlösung bleibt das gebildete Schwefelantimon zu- ıst in Lösung (kolloidales Schwefelantimon); die Abscheidung des- n erfolgt erst auf Zusatz von Salzsäure oder von Salzlösungen.

2. Durch Digerieren des oxydhaltigen Mineralkermes (siehe unten) mit entrierter Weinsäurelösung und Auswaschen des hierdurch gelösten monoxydes.

3. Durch Zersetzung von metasulfantimonigsaurem Kalium durch Salz- e. Um auf diese Weise rotes Schwefelantimon zu bereiten, trage man . fein gepulvertes Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum nigrum laevi- m*) in eine Lösung von 1 Tl. Kaliumhydroxyd in 12 Tln. Wasser ein, e die Masse unter Ergänzung des verdampfenden Wassers in einer Por- nschale einige Zeit, verdünne sie dann noch mit 50 Tln. heißen Wassers, ere und zerlege das Filtrat durch Zusatz von Salzsäure. Das aus- hiedene, sehr voluminöse rote Schwefelantimon werde hierauf zunächst h wiederholte Dekantation möglichst ausgewaschen, alsdann auf einem r durch Aussüßen mit luftfreiem Wasser vollständig von Chlorkalium it, schließlich behutsam ausgepreßt und bei gelinder Wärme, geschützt Licht, getrocknet.

Trägt man fein gepulvertes Schwefelantimon in erwärmte, verdünnte lauge ein, so lange als noch eine vollständige Lösung erfolgt, so enthält alkalische Flüssigkeit metantimonigsaures Kalium: $KSbO^2$, und meta- ntimonigsaures Kalium: $KSbS^2$:

$$2Sb^2S^3 + 4KOH = KSbO^2 + 3KSbS^2 + 2H^2O.$$

Fügt man zu der klaren Flüssigkeit alsdann Salzsäure bis zur sauren tion, so wird ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff alles Antimon otes Schwefelantimon abgeschieden:

$$KSbO^2 + 3KSbS^2 + 4HCl = 2Sb^2S^3 + 2H^2O + 4KCl.$$

Ist das angewendete Kaliumhydroxyd nicht im großen Überschusse anden, so vollzieht sich neben obigem Prozesse noch ein zweiter, indem rotes, unlösliches, aus Antimonoxyd: Sb^2O^3, Schwefelantimon: Sb^2S^3, wechselnden Mengen von metantimonigsaurem Kalium: $KSbO^2$, be- ndes Pulver, der sogenannte *Crocus antimonii*, Antimonsafran, gebildet , während metasulfantimonigsaures Kalium: $KSbS^2$, in Lösung geht:

$$6Sb^2S^3 + 6KOH = (Sb^2O^3 + 2Sb^2S^3) + 6KSbS^2 + 3H^2O.$$

Fügt man daher zu der von dem Antimonsafran abfiltrierten Flüssig- (F) Salzsäure im Überschuß, so findet die Abscheidung des roten

Schwefelantimons sowohl nach I., als auch, unter Entwickelung von Schw wassserstoff, nach II. statt:

II. $6 KSbS^3 + 6 HCl = 3 Sb^2S^3 + 6 KCl + 3 H^2S.$

Wird obige Flüssigkeit (F) bei Siedehitze mit soviel Kupfersulfatlö versetzt, bis in einer abfiltrierten Probe durch Essigsäure nicht mehr gelber, sondern ein rein weißer Niederschlag entsteht, so wird durch weit Zusatz von Essigsäure Antimonsäure: H^3SbO^4, abgeschieden.

Eigenschaften. Das rote Schwefelantimon bildet im getr neten Zustande ein amorphes, je nach der Bereitungsweise hell dunkel rotbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver; im frisch fällten Zustande besitzt es eine schön orangerote Farbe. Bei 1 hält es noch 0,6 bis 1 Proz. Wasser hartnäckig zurück, die es bei 200°, wobei es in schwarzes, kristallinisches Schwefelanti übergeht, vollständig verliert. Im Sonnenlicht erleidet es allmäh eine Schwärzung. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Schwefelantimon dem schwarzen, nur wirken chemische Agenzien folge seiner feinen Verteilung leichter darauf ein, als auf das kris linische Sulfid. Schon beim Kochen mit Wasser wird es, nament in frisch gefälltem Zustande, unter Entwickelung von Schwefelwas stoff, zersetzt.

Prüfung. Die Reinheit des roten Schwefelantimons ist in der gleic Weise wie die des schwarzen Schwefelantimons (s. S. 431) zu konstati Die Abwesenheit von Antimonoxyd (oxydhaltigem Kermes) ergibt sich du die gleichmäßige Beschaffenheit unter dem Mikroskop.

Spießglanzleber, *Hepar Antimonii.* Mit diesem Namen bezeichn man früher die braungelbe Schmelze, welche sich unter Entwickelung Kohlensäureanhydrid beim Zusammenschmelzen von Dreifach-Schwefelantin mit Kaliumcarbonat bildet. Dieselbe enthält je nach den dabei angewende Mengenverhältnissen wechselnde Mengen von metasulfantimonigsaurem Kaliu $KSbS^2$, und Antimonoxydverbindungen, deren Bildung im Vor- und Na stehenden eine Erklärung finden. Als die geeignetsten Mengenverhältnisse einer nahezu in Wasser löslichen Schmelze sind $2^1/_2$ Tle. Kaliumcarbo auf 1 Tl. Schwefelantimon (*laevigatum*) zu wählen:

$$2 Sb^2S^3 + 2 K^2CO^3 = 3 KSbS^2 + KSbO^2 + 2 CO^2.$$

Sogenannte Spießglanzleber entsteht auch beim Zusammenschmel von Schwefelantimon mit den Sulfiden oder Hydroxyden der Alkalimet (vgl. S. 437), sowie beim allmählichen Verpuffen eines Gemenges gleic Teile Schwefelantimon und Kaliumnitrat.

Oxydhaltiger Mineralkermes.

Syn.: *Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum Pharm. germ. Ed. I Stibium sulfuratum rubeum cum oxydo stibico, Pulvis Carthusianorum,* Mineralkermes, Karthäuserpulver.

Dieses, aus einem Gemisch von rotem Schwefelantimon und Natri pyroantimoniat: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6 H^2O$ [1]), in wechselnden Mengenverl

[1]) Der Kermes enthält das Antimonoxyd nicht als solches.

nissen bestehende Präparat wurde schon von Glauber 1658 bereitet. Lemery beschrieb 1702 die Darstellung desselben eingehender, bis schließlich im Jahre 1720 das Geheimnis der Bereitung von dem Arzt La Ligerie und dem Karthäusermönch Simon an die französische Regierung für eine ansehnliche Summe verkauft wurde, welche alsdann die Darstellungsweise allgemein bekannt machte.

Darstellung: 1 Tl. fein gepulverten Schwefelantimons werde mit der Lösung von 25 Tln. rohen, kristallisierten Natriumcarbonats in 250 Tln. Wasser in einem eisernen Kessel, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zwei Stunden lang (*Pharm. germ., Ed. I*) gekocht und die Flüssigkeit kochend heiß in ein Gefäß mit wenig heißem Wasser filtriert. Beim Erkalten scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, welcher bis zur vollständigen Abkühlung von Zeit zu Zeit, behufs Abscheidung von Natriumpyroantimoniat kräftig umzurühren ist. Hieraus ist der Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, bis zur vollständig neutralen Reaktion auszuwaschen, zwischen Fließpapier zu pressen und an einem dunkeln, mäßig warmen Orte (25°) zu trocknen.

Die Bildung des Kermes erklärt sich in folgender Weise: Durch einen Teil des Natriumcarbonats wird das Schwefelantimon unter Bildung von Schwefelnatrium: Na^2S, und Entwickelung von Kohlensäureanhydrid: CO^2, teilweise in Antimonoxyd: Sb^2O^3, verwandelt:

$$Sb^2S^3 + 3\,Na^2CO^3 = Sb^2O^3 + 3\,Na^2S + 3\,CO^2.$$

Das gebildete Antimonoxyd ist in dem vorhandenen überschüssigen Natriumcarbonat in der Siedehitze löslich, während das gleichzeitig gebildete Schwefelnatrium sich mit unverändertem Schwefelantimon zu metasulfantimonigsaurem Natrium (Natriummetasulfantimonit): $NaSbS^2$, vereinigt:

$$Sb^2S^3 + Na^2S = 2\,NaSbS^2,$$

welches in der Siedehitze Schwefelantimon zu lösen vermag. Da jedoch das Schwefelantimon in diesen Lösungsmitteln in der Wärme ungleich mehr löslich ist als in der Kälte, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung zunächst reines, amorphes Schwefelantimon aus. Die Abscheidung des Natriumpyroantimoniats vollzieht sich viel langsamer als die des roten Schwefelantimons, und zwar erst dann, wenn durch häufiges Umrühren für genügenden Luftzutritt gesorgt wird; sie dauert auch in der vollkommen erkalteten Flüssigkeit noch fort. Es wird somit der entstandene Kermes um so reicher an Natriumpyroantimoniat sein, je länger der Niederschlag und die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung bleiben. Vielleicht ist die reichliche Abscheidung von amorphem, rotem Schwefelantimon auch teilweise auf eine Zersetzung des in der Wärme gebildeten metasulfantimonigsauren Natriums: $NaSbS^2$, zurückzuführen:

$$3\,NaSbS^2 = Na^3SbS^3 + Sb^2S^3.$$

An Stelle des Natriumcarbonats kann auch eine entsprechende Menge on Kaliumcarbonat zur Verwendung kommen; auch ist bei feiner Ver-ilung des angewendeten Schwefelantimons schon eine viel kürzere Zeit des ochens zur Bildung des Kermes ausreichend. Wird die Natriumcarbonat-sung nur einmal in obiger Weise zum Kochen mit Schwefelantimon ver-endet, so resultiert ein Kermes, welcher verhältnismäßig wenig Natrium-roantimoniat enthält. Der Gehalt an letzterem ist um so größer, je öfter an die Lauge wieder zum Auskochen des gebliebenen Rückstandes ver-endet und je mehr man durch Umrühren der erkaltenden Lösung für uftzutritt Sorge trägt. Die Entstehung des Natriumpyroantimoniats ist auf folgende Gleichungen zurückzuführen:

$$Sb^2O^3 + Na^2CO^3 = 2NaSbO^2 + CO^2$$
$$2NaSbO^2 + H^2O + 2O = Na^2H^2Sb^2O^7.$$

Läßt man die heiße Kermeslösung bei vollständigem Luftabschluß erkalten, so enthält der abgeschiedene rotbraune Niederschlag überhaupt keine Kristalle, sondern besteht nur aus amorphem Schwefelantimon.

Wird die erkaltete, vom ausgeschiedenen Kermes abfiltrierte Lauge mit Salzsäure versetzt, so wird unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von rotem Dreifach-Schwefelantimon das noch in Lösung befindliche Natriummetasulfantimonit zerlegt. Letzterer Niederschlag enthält gewöhnlich auch etwas Fünffach-Schwefelantimon, vermutlich infolge der teilweisen Umwandlung des Natriummetasulfantimonits in Natriumsulfantimoniat, welche sich beim Stehen der alkalischen Lauge allmählich zu vollziehen scheint.

Eigenschaften. Der Kermes ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein feines, rotbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, in welchem sich mit dem Mikroskop leicht farblose, stark lichtbrechende, prismatische Kristalle von Natriumpyroantimoniat neben amorphem, rotbraunem Schwefelantimon erkennen lassen. In Wasser und Alkohol ist das Präparat unlöslich; von Weinsäure wird nur das beigemengte Natriumpyroantimoniat gelöst; Salzsäure löst das Präparat, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, vollständig als Antimontrichlorid: $SbCl^3$. Am Licht färbt sich der Kermes dunkler, selbst schwarz; er ist daher vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich außer durch vorstehende Kennzeichen noch durch folgende Reaktionen:

Fremde Metalle. Die salzsaure Lösung des Präparates werde in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise geprüft.

Kohlensaures Alkali. Das Filtrat des mit Wasser ausgeschüttelten Kermes zeige neutrale Reaktion und hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand.

Fremde Schwefelverbindungen. Der bei voriger Probe gebliebene Rückstand entwickele bei der Digestion mit Weinsäurelösung (1 : 10) keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. 1 Tl. des zu prüfenden Präparates löse sich ferner bis auf einen sehr kleinen Rückstand bei 90 bis 100° in 75 Tln. Sodalösung (1 : 2) zu einer farblosen Flüssigkeit auf.

Antimonoxysulfid: Sb^2OS^2 oder $(Sb^2O^3 + 2Sb^2S^3)$, findet sich in der Natur als Rotspießglanzerz oder Antimonblende in nadelförmigen Kristallen oder dünnen, sechsseitigen Prismen von kirschroter Farbe. In mehr oder minder reinem Zustande ist das Antimonoxysulfid auch in dem Spießglanzglase (s. S. 427) und in dem Antimonsafran (s. S. 433) enthalten.

Der sogenannte Antimonzinnober besteht im wesentlichen aus rotem Dreifach-Schwefelantimon: Sb^2S^3. Zur Darstellung dieses Präparates trägt man 1 Tl. *Liquor stibii chlorati* von 1,35 spezif. Gew. in eine Lösung von $1^1/_2$ Tln. Natriumthiosulfat in 3 Tln. Wasser ein und erwärmt die Mischung langsam so lange, bis sich nichts mehr abscheidet (Böttger):

$$4SbCl^3 + 6Na^2S^2O^3 + 6H^2O = 2Sb^2S^3 + 6Na^2SO^4 + 12HCl.$$

Der ausgeschiedene Niederschlag ist durch Abtropfenlassen möglichst von der anhaftenden Flüssigkeit zu befreien, dann mit essigsäurehaltigem und schließlich mit reinem Wasser auszuwaschen. Das Präparat kann auch in

der Weise dargestellt werden, daß man eine Lösung von 4 Tln. Brechweinstein und 3 Tln. Weinsäure in 16 bis 20 Tln. Wasser von 60 bis 70° C mit einer gesättigten Lösung von Natriumthiosulfat mischt, die Temperatur alsdann auf 80 bis 90° C steigert und endlich den ausgeschiedenen Niederschlag durch Dekantieren und Auswaschen reinigt (Wagner). Der Antimonzinnober bildet ein schön karmoisinrotes, ziemlich beständiges Pulver, welches in der Ölmalerei Verwendung findet.

Sulfantimonite oder **Thioantimonite** nennt man, wie bereits erwähnt, die wenig beständigen salzartigen Verbindungen der im freien Zustande nicht bekannten Sulfosäuren $HSbS^2$: **metasulfantimonige Säure**, und H^3SbS^3: **sulfantimonige Säure**. Die Metasulfantimonite werden gebildet beim Zusammenschmelzen von Antimontrisulfid mit Alkalisulfiden, sowie neben Metantimoniten beim Schmelzen und beim Kochen von Antimontrisulfid mit Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat (Berzelius u. A.):

$$Sb^2S^3 + K^2S = 2KSbS^2$$
$$2Sb^2S^3 + 4KOH = 3KSbS^2 + KSbO^2 + 2H^2O$$
$$2Sb^2S^3 + 2K^2CO^3 = 3KSbS^2 + KSbO^2 + 2CO^2.$$

Die Metasulfantimonite der Alkalimetalle, welche den wesentlichen Bestandteil der Spießglanzleber bilden, sind braungelbe oder braunschwarze Massen, die sich in Wasser lösen, wenn zu ihrer Bereitung die nach obigen Gleichungen erforderlichen Mengenverhältnisse zur Anwendung kamen. Mit steigendem Antimongehalte vermindert sich die Löslichkeit. Die Sulfantimonite der Alkalimetalle entstehen durch Lösen von Antimontrisulfid in äquivalenten Mengen konzentrierter, wässeriger Sulfid- oder Hydrosulfidlösungen:

$$Sb^2S^3 + 3Na^2S = 2Na^3SbS^3$$
$$Sb^2S^3 + 6KSH = 2K^3SbS^3 + 3H^2S.$$

Aus den Lösungen der Metasulfantimonite und der Sulfantimonite, welche die Anionen $SbS^{2\prime}$, bzw. $SbS^{3\prime\prime\prime}$ enthalten, fällen Säuren rotes, amorphes Schwefelantimon:

$$2KSbS^2 + 2HCl = Sb^2S^3 + 2KCl + H^2S$$
$$2K^3SbS^3 + 6HCl = Sb^2S^3 + 6KCl + 3H^2S.$$

An der Luft absorbieren sie Sauerstoff und gehen in Sulfantimoniate über.

Von den Metasulfantimoniten der Schwermetalle kommen verschiedene als Minerale in der Natur vor, z. B.: Eisenantimonglanz: $Fe(SbS^2)^2$, Kupferantimonglanz: $Cu^2(SbS^2)^2$, Silberantimonglanz: $AgSbS^2$, Bleiantimonglanz: $Pb(SbS^2)^2$, Rotgültigerz: Ag^3SbS^3 usw.

Fünffach-Schwefelantimon, Antimonsulfid, Antimonpentasulfid: Sb^2S^5.

Molekulargewicht: 400,4 (*397,75 H = 1*).

(Sb: 60,04, S: 39,96.)

Syn.: *Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum antimonii,* Goldschwefel.

Geschichtliches. Der Goldschwefel scheint in mehr oder minder reinem Zustande schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. In den Arzneischatz ist er durch Quercetanus (1603) und besonders durch Glauber (1654) eingeführt worden.

Das Fünffach-Schwefelantimon kann nicht durch direkte Vereinigung von Antimon und Schwefel erhalten werden; es wird gewonnen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Antimonpentachlorid in weinsäurehaltigem Wasser, sowie durch Zerlegung eines sulfantimonsauren Alkalis (Alkalisulfantimoniats) mit einer Säure. Da für praktische Zwecke nur das letztere Verfahren Verwendung findet, so zerfällt die Darstellung des Goldschwefels in zwei Teile: in die Bereitung jenes Sulfantimoniats, gewöhnlich des Natriumsulfantimoniats oder des Schlippeschen Salzes, und in die Zerlegung desselben mit einer Säure.

Das Natriumsulfantimoniat, $Na^3SbS^4 + 9H^2O$, nach seinem Entdecker Schlippesches Salz genannt, kann sowohl auf trockenem, wie auch auf nassem Wege erhalten werden. Letzterer ist der gewöhnlich angewendete.

a) Trockener Weg (nach Schlippe, 1821). Man erhitzt in einem bedeckten hessischen Tiegel ein inniges Gemisch von 8 Tln. wasserfreien Natriumsulfats und 3 Tln. Kohle bis zum ruhigen Schmelzen, trägt alsdann unter Umrühren 6 Tle. fein gepulverten Schwefelantimons (*Stib. sulf. laevig.*), welche mit 1,2 Tln. Schwefel gemengt sind, ein, und setzt das Erhitzen, unter Vermeidung einer allzu hohen Temperatur, gut bedeckt, bis zum abermaligen ruhigen Schmelzen und vollkommenen Verschwinden der grauen Farbe des Schwefelantimons fort. Die so resultierende gleichmäßige Masse gießt man auf ein Eisenblech oder eine Steinplatte aus, zerkleinert dieselbe nach dem Erstarren und kocht sie in einem eisernen Kessel mit etwa der 10 fachen Menge Wasser aus. Nachdem die Lösung etwas abgesetzt hat, wird dieselbe filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit etwas heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abfließen der Mutterlauge mit etwas verdünnter Natronlauge abzuspülen und zwischen Fließpapier zu trocknen. Die Mutterlauge kann nach Zusatz von etwas Natronlauge durch weiteres Eindampfen von neuem zur Kristallisation gebracht werden.

Bei diesem Schmelzprozeß wird durch die Kohle zunächst das Natriumsulfat in Schwefelnatrium verwandelt:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{3Na^2SO^4} + \underset{\text{Kohle}}{12C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{3Na^2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{12CO}$$

Das gebildete Schwefelnatrium vereinigt sich alsdann mit dem Schwefelantimon und dem Schwefel zu Natriumsulfantimoniat:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{3Na^2S} + Sb^2S^3 + 2S = \underset{\text{Natriumsulfantimoniat.}}{2Na^3SbS^4}$$

Die Gewinnung des Natriumsulfantimoniats kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man nur das innige Gemenge aus Natriumsulfat, Kohle und Schwefelantimon in einem bedeckten Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und alsdann die erkaltete und zerkleinerte Schmelze mit Wasser und Schwefel, bis zum Verschwinden des letzteren, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, kocht. In letzterem Falle verläuft der Prozeß im Sinne nachstehender Gleichungen:

a) $3Na^2SO^4 + Sb^2S^3 + 12C = 2NaSbS^2 + 2Na^2S + 12CO$
Natrium-sulfat, Antimon-sulfür, Kohle, Natrium-metasulfantimonit, Schwefel-natrium, Kohlen-oxyd

b) $2NaSbS^2 + 2Na^2S + 2S = 2Na^3SbS^4$.

Die theoretische Ausbeute an ($Na^3SbS^4 + 9H^2O$) beträgt aus 6 Tln. Schwefelantimon 17,1 Tle., sie wird in praxi jedoch 14 Tle. kaum übersteigen:

$$Sb^2S^3 : 2(Na^3SbS^4 + 9H^2O) = 6 : x; \quad x = 17{,}1.$$
(336,4) (958,4)

b) **Nasser Weg** (nach **Mitscherlich**, 1837). In einem eisernen Kessel läßt man 26 Tle. Ätzkalk durch Befeuchten mit Wasser zerfallen, rührt das Pulver mit 80 Tln. Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und fügt hierzu 70 Tle. rohen Natriumcarbonats und 250 Tle. Wasser. Nachdem dieses Gemisch einige Minuten lang gekocht hat, trägt man in dasselbe ein inniges Gemenge von 36 Tln. fein gepulverten Schwefelantimons (*Stib. sulf. laevig.*) und 7 Tln. Schwefel ein, und kocht unter zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Wassers so lange, bis die graue Farbe des Schwefelantimons vollständig verschwunden ist. Hierauf wird die Flüssigkeit koliert und der Rückstand nochmals mit 100 bis 150 Tln. Wasser ausgekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die auf diese Weise sich ergebenden Kristalle von **Schlippeschem Salz** sind nach dem Abfließen der Mutterlauge mit wenig verdünnter Natronlauge abzuspülen und alsdann zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch vorsichtiges Eindampfen weitere Kristallisationen von Natriumsulfantimoniat erzielt werden.

Durch das Kochen von Ätzkalk mit Natriumcarbonat wird zunächst Natriumhydroxyd und Calciumcarbonat gebildet:

$$Na^2CO^3 + Ca(OH)^2 = 2NaOH + CaCO^3$$
Natriumcarbon. Calciumhydrox. Natriumhydrox. Calciumcarbon.

Fügt man alsdann zu der auf diese Weise bereiteten Natronlauge ein **inniges Gemenge** von Schwefelantimon und Schwefel, so wird durch die gleichzeitige Einwirkung der einzelnen Bestandteile aufeinander neben Natriumsulfantimoniat, Natriummetantimoniat, welches ungelöst zurückbleibt, gebildet:

$$4Sb^2S^3 + 8S + 18NaOH = 5Na^3SbS^4 + 3NaSbO^3 + 9H^2O.$$
Natriumsulfantim. Natriummetantim.

Die Ausbeute an **Schlippeschem** Salz würde theoretisch aus 36 Tln. Schwefelantimon 64,1 Tle. betragen:

$$4Sb^2S^3 : 5(Na^3SbS^4 + 9H^2O) = 36 : x; \quad x = 64{,}1.$$
(1345,6) (2396)

Trägt man, abweichend von obiger Vorschrift, in die erzeugte Natronlauge zunächst den Schwefel und erst nach dessen Auflösung das Schwefelantimon ein, so wird Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat gebildet:

$$6NaOH + 4S = 2Na^2S + Na^2S^2O^3 + 3H^2O.$$
Natriumhydrox. Schwefelnatr. Natriumthiosulf.

Das Schwefelnatrium löst alsdann mit Hilfe des in Lösung befindlichen Schwefels das Schwefelantimon als Natriumsulfantimoniat auf:

$$3Na^2S + 2S + Sb^2S^3 = 2Na^3SbS^4$$
Schwefelnatr. Natriumsulfantim.

Das Natriumthiosulfat, welches mit dem Natriumsulfantimoniat in Lösung geht, bleibt nach dem Auskristallisieren des letzteren in der Mutter-

lauge. Es ist daher das Eindampfen der Mutterlaugen, behufs weiterer Gewinnung von Schlippeschem Salze, nicht zu weit fortzusetzen, jedenfalls sind nur die gut ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Tetraeder des Natriumsulfantimoniats zu sammeln. Die aus der Mutterlauge sich ausscheidenden farblosen Kristalle von Natriumthiosulfat, bzw. dessen Doppelsalz mit Natriumsulfantimoniat (s. S. 443), sind zur Darstellung von Goldschwefel nicht verwendbar.

Die theoretische Ausbeute an Schlippeschem Salze beträgt aus 36 Tln. reinen Schwefelantimons nach dieser Bereitungsweise 102,6 Tle.; in praxi gestaltet sich jedoch dieselbe kaum höher, als es nach obigen Angaben der Fall ist, da beträchtliche Mengen des Natriumsulfantimoniats, zum Teil gemischt, zum Teil mit dem Natriumthiosulfat als Doppelsalz verbunden (s. S. 443), verloren gehen:

$$\underset{(336{,}4)}{Sb^2S^3} : \underset{(958{,}4)}{2(Na^3SbS^4 + 9H^2O)} = 36 : x; \quad x = 102{,}6.$$

Um aus dem Schlippeschen Salze den Goldschwefel abzuscheiden, löse man 1 Tl. desselben in der vierfachen Menge Wasser, verdünne die filtrierte Lösung noch mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser und gieße dieselbe alsdann unter starkem Umrühren in ein Gemisch aus $^1/_2$ Tl. reiner Schwefelsäure und 10 Tln. Wasser, so daß nach geschehener Fällung die Säure noch etwas vorwaltet:

$$\underset{\text{Natriumsulfantim.}}{2Na^3SbS^4} + \underset{\text{Schwefels.}}{3H^2SO^4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{3Na^2SO^4} + Sb^2S^5 + \underset{\text{Schwefelwasserst.}}{3H^2S}$$

Man lasse hierauf den ausgeschiedenen Goldschwefel, vor Luftzutritt möglichst geschützt, absetzen und entferne die überstehende, schwach saure, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit durch Dekantieren möglichst bald und möglichst vollständig, um eine Abscheidung von Schwefel, welche infolge der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft leicht eintritt, zu verhüten. Der Niederschlag werde sodann von neuem mit gewöhnlichem Wasser angerührt und so lange durch Dekantation ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine geringe Reaktion auf Schwefelsäure liefert. Schließlich sammele man den Goldschwefel auf einem Kolatorium, lasse ihn gut abtropfen und entferne die letzten kleinen Mengen von Natriumsulfat durch Auswaschen mit destilliertem Wasser. — Das Auswaschen ist beendet, wenn im Filtrat durch Chlorbaryumlösung, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung mehr hervorgerufen wird. — Der so erhaltene Goldschwefel werde alsdann vorsichtig gepreßt, der Rückstand zerbröckelt, bei gelinder Wärme und bei Abschluß des Lichtes getrocknet, und schließlich zu einem feinen Pulver zerrieben.

Um einen feurig orangerot gefärbten Goldschwefel zu erhalten, ist es erforderlich, die Salzlösung kalt in die verdünnte Säure (nicht umgekehrt!) zu gießen, da anderenfalls das anfänglich im Überschuß befindliche Natriumsulfantimoniat dem ausgeschiedenen Goldschwefel Schwefel entzieht und ihn in mißfarbiges Antimontrisulfid verwandelt.

Sollte der getrocknete Goldschwefel saure Reaktion zeigen (s. unten), was bei längerer Aufbewahrung meist der Fall ist, so werde er mit verdünntem Alkohol angerieben, auf einem Kolatorium mit Alkohol ausgewaschen, alsdann gepreßt und von neuem bei mäßiger Wärme getrocknet.

10 Tle. Schlippesches Salz liefern theoretisch 4,18 Tle. Goldschwefel, in praxi etwas weniger:

$$\underset{(958{,}4)}{2(Na^3SbS^4 + 9H^2O)} : \underset{(400{,}4)}{Sb^2S^5} = 10 : x; \quad x = 4{,}18.$$

Eigenschaften. Der nach vorstehenden Angaben bereitete Goldschwefel ist ein lockeres, stark elektrisches, frisch bereitet geruch- und geschmackloses Pulver von dunkel orangeroter Farbe, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Derselbe ist zu betrachten als eine lockere Verbindung eines Moleküls Sb^2S^3 mit 2 At. Schwefel, welche schon durch kochenden Schwefelkohlenstoff, warmes Terpentinöl und ähnliche Lösungsmittel, welche ihm einen Teil des Schwefels entziehen, gelöst wird. In der Kälte wird das aus Schlippeschem Salz bereitete Fünffach-Schwefelantimon durch Schwefelkohlenstoff kaum verändert, sondern nur der mechanisch beigemengte Schwefel demselben entzogen. Kocht man dagegen diesen Goldschwefel wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, so verbleibt schließlich ein orangerot gefärbtes Pulver, dessen Zusammensetzung nach Braun annähernd der Formel Sb^2S^4 [1]) entspricht. Bei Luftabschluß erhitzt, zerlegt sich der Goldschwefel in schwarzes Schwefelantimon und Schwefel:

$$Sb^2S^5 = Sb^2S^3 + S^2.$$

Durch Glühen bei Luftzutritt hinterbleibt schließlich antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, indem der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2, verbrennt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet der Goldschwefel allmählich, namentlich unter Einwirkung von Licht und Luft, eine teilweise Veränderung, indem Dreifach-Schwefelantimon, Antimonoxyd, sowie kleine Mengen von Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäure und Spuren von unterschwefliger Säure gebildet werden. Wird daher der Goldschwefel längere Zeit aufbewahrt — auch ohne Zutritt von Luft und Licht —, so nimmt er einen eigenartigen, etwas stechenden, bisweilen auch an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch an und erteilt dem damit geschüttelten Wasser sauren Geschmack und saure Reaktion. Salzsäure löst das Präparat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid:

$$Sb^2S^5 + 6\,HCl = 2\,SbCl^3 + 3\,H^2S + S^2.$$

In heißer Kalilauge, bei Luftabschluß, frisch bereitet und sehr fein zerrieben auch in viel Salmiakgeist, löst sich der Goldschwefel, unter Bildung von Sulfantimoniaten und Metantimoniaten, auf:

$$4\,Sb^2S^5 + \underset{\text{Kaliumhydrox.}}{18\,KOH} = \underset{\text{Kaliumsulfantim.}}{5\,K^3SbS^4} + \underset{\text{Kaliummetantim.}}{3\,KSbO^3} + 9\,H^2O.$$

Beim Schütteln mit kalter Kalilauge von etwa 10 Proz. scheidet sich aus dem Goldschwefel Schwefel ab, während Kaliummetantimoniat: $KSbO^3$, Kaliumsulfantimonit: K^3SbS^3, und Kaliumsulfantimoniat: K^3SbS^4, in Lösung gehen. Von Alkalisulfid- und Hydrosulfidlösungen wird der Goldschwefel zu Sulfantimoniaten gelöst:

$$Sb^2S^5 + \underset{\text{Ammoniumsulfid}}{3\,(NH^4)^2S} = \underset{\text{Ammoniumsulfantimoniat.}}{2\,(NH^4)^3SbS^4}$$

---

[1]) Die gleiche Verbindung entsteht nach Weinland beim Zusammenbringen einer Lösung von sulfarsensaurem Natrium mit einer Lösung von Brechweinstein und Seignettesalz.

Auch in erwärmter Alkalicarbonat-, nicht dagegen in kalter, verdünnter Ammoniumcarbonat- und Natriumbicarbonatlösung ist der Goldschwefel löslich.

Anwendung. Der Goldschwefel dient zu arzneilichen Zwecken, sowie besonders zum Färben von Kautschukwaren.

Prüfung. Der Goldschwefel sei von schön orangeroter Farbe; er besitze keinen Geruch und kaum einen Geschmack. Schüttelt man 1 bis 2 g des Präparates mit der 10- bis 20 fachen Menge Wasser an, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht oder doch nur wenig verändern; beim Verdunsten eines Teiles desselben keinen Rückstand hinterlassen; mit Silbernitrat höchstens eine schwache Opalisierung, jedoch keine Braunfärbung (auf unterschweflige Säure oder lösliche Schwefelverbindungen hinweisend), sowie mit Chlorbaryum (nach Zusatz von etwas Salzsäure) sofort keine, beim Stehen nur eine geringe Trübung erleiden (ungenügendes Auswaschen oder eingetretene Zersetzung).

Antimonoxyd. Der nach der Extraktion mit Wasser gebliebene Rückstand werde mit der 10 fachen Menge einer im Verhältnis von 1 : 10 bereiteten Auflösung von Weinsäure einige Zeit geschüttelt. Das Filtrat gebe nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und eines gleichen Volums Schwefelwasserstoffwasser nur eine schwache, orangefarbene Trübung. Eine Fällung von gleicher Farbe würde auf mehr als Spuren von Antimonoxyd hindeuten:

$$Sb^2O^3 + 2\,C^4H^6O^6 = 2\,C^4H^5(SbO)O^6 + H^2O$$

Antimonoxyd Weinsäure Weinsaures Antimonoxyd.

Fremde Beimengungen (Ziegelmehl, Eisenoxyd usw.). Der Rückstand von voriger Prüfung werde mit überschüssigem Schwefelammonium digeriert; es löse sich der Goldschwefel vollkommen klar auf, ohne allmählich einen roten (Ziegelmehl) oder schwarzen Bodensatz (Schwefeleisen) zu bilden.

Schüttelt man den Goldschwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem, vollständig flüchtigem Schwefelkohlenstoff, so werde demselben nur eine sehr kleine, bei dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Menge ungebundenen Schwefels entzogen.

Arsen. 0,5 g Goldschwefel werden bei 50 bis 60° zwei Minuten lang mit 5 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Ammoniumcarbonatlösung unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Das Filtrat liefere dann, nach Übersättigen mit Salzsäure und sechsstündigem Stehen keine gelbe, flockige Ausscheidung von Schwefelarsen.

Sicherer und empfindlicher als obige, von der *Pharm. germ., Ed. IV* akzeptierte Probe ist das Prüfungsverfahren, welches unter *Stibium sulfuratum* nigrum (S. 432) angegeben ist.

Sulfantimoniate.

Als Sulfantimoniate oder Thioantimoniate bezeichnet man die Salze der im freien Zustande nicht bekannten, dreibasischen Sulfantimonsäure H^3SbS^4. Dieselben entstehen durch Auflösen von Antimonpentasulfid oder von einem Gemisch aus Antimontrisulfid und Schwefel in Metallsulfid- oder Sulfhydratlösungen, sowie neben Metantimoniaten beim Lösen von Antimonpentasulfid in Alkali- und Erdalkalihydroxydlösungen:

$$Sb^2S^5 + 3\,Na^2S = 2\,Na^3SbS^4$$

$$Sb^2S^3 + 2\,S + 3\,Na^2S = 2\,Na^3SbS^4$$

$$4\,Sb^2S^5 + 18\,KOH = 5\,K^3SbS^4 + 3\,KSbO^3 + 9\,H^2O.$$

Die Sulfantimoniate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind kristallisierbar und in Wasser, unter Bildung der dreiwertigen Anionen $SbS^{4'''}$, löslich, die der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Die unlöslichen Sulfantimoniate, welche durch Umsetzung dargestellt werden, sind gelb, rot, braun, schwarz gefärbt. Durch Säuren werden die Sulfantimoniate unter Abscheidung von Antimonpentasulfid zersetzt. Bei Luftabschluß erleiden sie beim Schmelzen keine Zersetzung.

Natriumsulfantimoniat: $Na^3SbS^4 + 9H^2O$, Schlippesches Salz, bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Tetraeder, welche sich in 3 Tln. kalten Wassers, nicht dagegen in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung besitzt alkalische Reaktion. An der Luft bekleiden sich die Kristalle infolge einer oberflächlichen Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, mit einer rotbraunen Schicht von Schwefelantimon. Bei Abschluß der Luft erhitzt, schmilzt das Salz zunächst in seinem Kristallwasser; das wasserfreie Salz verflüssigt sich dann ohne Zersetzung bei anfangender Rotglut. Mit Natriumthiosulfat vereinigt sich das Natriumsulfantimoniat zu einem in farblosen Nadeln oder spitzen Pyramiden kristallisierenden Doppelsalze: $Na^3SbS^4 + Na^2S^2O^3 + 20H^2O$. Letzteres scheidet sich bisweilen aus den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Schlippeschen Salzes (s. Goldschwefel) ab.

Das **Kaliumsulfantimoniat:** $2K^3SbS^4 + 9H^2O$, bildet zerfließliche Kristalle; das **Ammoniumsulfantimoniat:** $(NH^4)^3SbS^4$, und das **Calciumsulfantimoniat:** $Ca^3(SbS^4)^2$, sind nur in Lösung bekannt; das **Baryumsulfantimoniat:** $Ba^3(SbS^4)^2 + 6H^2O$, kristallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln (Rammelsberg).

Spießglanzseife, *Sapo stibiatus seu antimonialis.* Mit diesem Namen bezeichnete man früher ein jetzt wohl kaum noch angewendetes Gemisch aus Schlippeschem Salz: Natriumsulfantimoniat, und Seifenpulver. Dasselbe wurde bereitet entweder durch Mischen von 1 Tl. fein zerriebenen Schlippeschen Salzes mit 3 Tln. Seifenpulver, oder durch Verreiben von 1 Tl. Goldschwefel mit 1 Tl. Ätzalkali, unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und Anwendung von gelinder Wärme, und schließlichem Vermischen der gelblichen Masse mit 6 Tln. medizinischer Seife.

Schwefelspießglanzkalk, *Calcaria sulfurato-stibiata, Stibio-calcium sulfuratum, Calx antimonii c. sulfure* usw. ist ein obsoletes Präparat, welches je nach der Bereitung mehr oder minder vollständig aus Calciumsulfantimoniat: $Ca^3(SbS^4)^2$, besteht. Dasselbe wird bereitet durch mäßiges Glühen eines innigen Gemisches von 3 Tln. Schwefelantimon: Sb^2S^3, 4 Tln. Schwefel und 16 Tln. gebrannten Marmors in einem gut bedeckten Tiegel, und Sammeln der unter der oberen weißen Schicht befindlichen gelben Masse. Auch auf nassem Wege läßt sich das Präparat erhalten, indem man 3 Tle. gebrannten Marmors mit 1 Tl. Goldschwefel mischt, sodann 12 Tle. heißen Wassers zusetzt und das Gemenge bei mäßiger Wärme zur Trockne eindampft. Es resultiert auf letztere Weise, entsprechend der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Goldschwefel (vgl. oben), ein Gemisch aus Calciumsulfantimoniat: $Ca^3(SbS^4)^2$, und Calciummetantimoniat: $Ca(SbO^3)^2$.

Wismut, Bi.

Atomgewicht 208,5 (*206,9 $H = 1$*). Meist dreiwertig.

Geschichtliches. Das Wismut ist mit Sicherheit erst durch Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bekannt geworden. Die sich bei früheren Autoren findende Bezeichnung *Marcasita* ist für verschiedene

Erze und Metalle gebraucht worden. **Agricola** (1490 bis 1556) bezeichnete das Wismut als „*Bisemutum*". Die Eigenschaften des Wismuts lehrte **Pott**, 1739 — (1692 bis 1777) —, die Reaktionen desselben **Bergmann** (1735 bis 1784) kennen.

Vorkommen. Das Wismut findet sich in der Natur nur ziemlich selten vor, und zwar meist im **gediegenen Zustande**, eingesprengt in Granit und Gneiß, sowie im Übergangsgebirge. Der Hauptfundort für Wismuterze ist in Europa das sächsische Erzgebirge, und hier speziell **Schneeberg**, wo dieselben auf den dortigen Kobaltgruben abgebaut werden. In neuerer Zeit sind auch beträchtliche Mengen von Wismuterzen aus Kalifornien, Mexiko und Südamerika in den Handel gebracht worden. Seltener als im gediegenen Zustande findet sich das Wismut als **Wismutocker**: Bi^2O^3, als **Wismutglanz**: Bi^2S^3, und als **Tetradymit**: $2\,Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$. Noch spärlicher als in letzteren Mineralien kommt das Wismut vor im **Bismutit** oder **Wismutspat**: $3(BiO)^2CO^3 + 2\,BiO.OH + 3\,H^2O$, im **Bleibismutit**: $Pb^2Bi^2S^5$, im **Kupferwismutglanz**: $Cu^2Bi^2S^4$ usw. In geringer Menge findet sich das Wismut auch in vielen Blei- und Silbererzen, sowie in den aus letzteren gewonnenen Metallen.

Darstellung. Früher pflegte man das Wismut aus seinen Erzen ohne weitere Verarbeitung nur durch einfaches Ausschmelzen bei niederer Temperatur — **Aussaigern** — zu gewinnen, indem man dieselben in geneigt liegenden, gußeisernen Röhren erhitzte und das im flüssigen Zustande abfließende Wismut sammelte. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken **Oberschlema** und **Pfannenstiel**, welche als die Hauptproduzenten für Wismut zu betrachten sind, kommen jetzt jedoch die Wismuterze zur direkten und vollständigen Verhüttung. Zu diesem Behufe werden dieselben zunächst geröstet und dann in Gefäßen aus feuerfestem Ton, **Glashäfen**, mit Kohle, Eisen und Zuschlag geschmolzen. Die reduzierte Masse scheidet sich hierbei unter der Schlacke in zwei scharf voneinander getrennten Schichten ab, von denen die untere aus Wismut, die obere aus sogenannter **Kobaltspeise** (Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen) besteht. Sobald letztere erstarrt ist, läßt man das länger flüssig bleibende Wismut abfließen. Um das so gewonnene **Rohwismut** von kleinen Mengen beigemengtem Eisen, Kobalt, Nickel, Blei usw. zu befreien, wird dasselbe noch einem Reinigungsprozesse unterworfen, indem man dasselbe auf einer schwach geneigten Eisenplatte langsam aussaigert: **Raffinatwismut**. Das Arsen wird hierbei zum größten Teil verflüchtigt, wogegen die übrigen Verunreinigungen im wesentlichen als „**Gekrätz**" auf der Eisenplatte zurückbleiben.

In **Freiberg**, wo wismuthaltige Blei- und Silbererze verarbeitet werden, unterbricht man den Abtreibprozeß (s. Silber) vor der vollständigen Oxydation des Bleies, sobald das auf dem Treibherde restierende Metall etwa 80 Proz. Silber enthält. Die weitere Bearbeitung letzterer Blei-Wismut-Silberlegierung geschieht auf kleinen, mit Mergel ausgekleideten Herden. Bei der weiteren Oxydation (Treibarbeit) wird ein Teil des Wismuts und Bleies als Oxyde von der Herdmasse aufgesogen, ein anderer Teil des Wismuts fließt als Oxyd (Glätte) ab. Die Herdmasse und die Glätte werden hierauf gepulvert und mit kalter Salzsäure extrahiert, wobei das Wismutoxyd und wenig Bleioxyd in Lösung gehen. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Klären in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene Wismutoxychlorid gesammelt und

noch zweimal in Salzsäure gelöst und wieder gefällt. Das so gereinigte Wismutoxychlorid wird schließlich mit Kohle, Soda und Zuschlag in bedeckten gußeisernen Tiegeln zu Wismut reduziert.

In ähnlicher Weise wie in Freiberg wird auch in Altenberg (Sachsen) den gerösteten, wismuthaltigen Zinnerzen das Wismutoxyd zunächst durch Salzsäure entzogen und die hierdurch erzielte Lösung dann, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet.

Die jährliche Wismutproduktion beläuft sich auf etwa 25000 kg, wovon allein etwa 20000 kg auf die sächsischen Blaufarbenwerke entfallen.

Das Wismut kommt in dem Handel meist in solcher Reinheit vor, daß es zur Darstellung von Wismutpräparaten, besonders von Basisch-Wismutnitrat, direkt Verwendung finden kann. Behufs eventueller Prüfung ist dasselbe in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand in der unter *Bismutum nitricum* angegebenen Weise zu untersuchen.

Sollte das Wismut Schwefel, Selen, Tellur oder größere Mengen von Arsen enthalten, so ist es vor der weiteren Verwendung desselben zur Darstellung seiner Verbindungen davon zu befreien, da die ersteren Beimengungen, namentlich das basisch-salpetersaure Salz, als schwefelsaures, selenig- bzw. selensaures und tellursaures Wismut verunreinigen würden. Ein geringer Arsengehalt, bis 0,5 Proz., beeinträchtigt die direkte Verwendung des käuflichen Wismutmetalls zur Darstellung von Basisch-Wismutnitrat nicht. Zu dieser Reinigung mischt man 100 Tle. des in einem eisernen Mörser gepulverten Wismuts mit 5 bis 6 Tln. Kaliumnitrat, trägt das Gemisch in einen hessischen Tiegel ein und erhitzt dasselbe bei mäßigem Kohlenfeuer in einem Windofen zum Schmelzen. Nach wiederholtem Umrühren mit einem tönernen Pfeifenstiel läßt man den Tiegel noch etwa $^1/_2$ Stunde ruhig in der Schmelzhitze stehen, damit die Schlacke sich möglichst vollständig von dem Metall trennt, und gießt dann die Masse behutsam in ein flaches eisernes Gefäß aus. Die Schlacke wird hierauf zunächst mechanisch möglichst von dem Metall getrennt, sodann letzteres gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Durch das Schmelzen mit Salpeter wird der Schwefel, das Selen, das Tellur und das Arsen in lösliche schwefelsaure, selensaure, tellursaure und arsensaure Salze verwandelt, nebenbei wird aber auch ein Teil des Wismuts zu Wismutoxyd oxydiert, welches jedoch durch Auskochen mit Wasser, wobei es ungelöst bleibt, jedoch verunreinigt mit arsensaurem Wismut, aus der Schlacke wiedergewonnen werden kann.

In chemischer Reinheit läßt sich das Wismut darstellen, wenn man die geklärte Lösung des käuflichen Metalles in Salpetersäure (s. S. 452) mit Ammoniak im Überschuß versetzt, den entstandenen Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, bis das Ablaufende nicht mehr blau gefärbt erscheint und alsdann denselben in Natronlauge von 8 Proz., die mit $^1/_{12}$ ihres Volums Glycerin versetzt ist, auflöst. Nach 12 stündigem Stehen filtriert man diese Lösung von ausgeschiedenem Eisen, Nickel usw. ab, fügt derselben Traubenzucker (das Vier- bis Fünffache vom angewendeten Wismut) zu und läßt die Mischung hierauf einige Zeit an einem mäßig warmen Orte zur Abscheidung von etwa noch vorhandenem Silber und Kupfer stehen. Die abermals filtrierte Lösung ist schließlich zum Sieden zu erhitzen, wodurch sich alles Wismut als graue Masse abscheidet. Letztere ist zu sammeln, zunächst mit natronhaltigem, hierauf mit Schwefelsäure enthaltendem und endlich mit reinem Wasser auszuwaschen, zu trocknen und in einem innen berußten Tiegel zu schmelzen (Löwe).

Kolloidales Wismut. Eine Lösung von Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure wird mit so viel Ammoniumcitratlösung versetzt, bis der zunächst gebildete Niederschlag sich wieder löst, und dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Zu dieser Lösung gießt man eine mit Ammoniak neutralisierte Zinnchlorür-Ammoniumcitratlösung, so daß auf 3 Mol. Zinnchlorür 2 Mol. Wismutnitrat zur Anwendung kommen. Bei längerem Stehen oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich ein feiner schwarzbrauner Niederschlag ab, der sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löst. Alkali- und Ammoniumsalze scheiden das Wismut aus dieser Lösung in löslicher, die meisten übrigen Salze in unlöslicher Form wieder ab. Dieses kolloidale Wismut ist zinnhaltig (Lottermoser).

Eigenschaften. Das Wismut ist ein grauweißes, stark glänzendes, sprödes Metall von eigentümlich rötlichem Schein. Dasselbe kristallisiert leicht in würfelähnlichen Rhomboedern. Es schmilzt bei 268° C und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Das spezifische Gewicht beträgt 9,7814. Das geschmolzene Wismut zeigt ebenso wie seine Legierungen die Eigentümlichkeit, sich beim Erstarren auszudehnen. Das Wismut ist ein guter Leiter der Elektrizität, dagegen ein schlechter Leiter der Wärme. An der Luft verändert sich das Wismut bei gewöhnlicher Temperatur nicht; an der Luft stark geglüht, verbrennt es zu Wismutoxyd: Bi^2O^3.

Das Wismut trägt in seinem Verhalten im wesentlichen den Charakter eines Metalles; es bildet dreiwertige, positive, farblose Ionen $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$. Seine Salze erleiden sämtlich unter dem Einfluß von viel Wasser eine hydrolytische Spaltung, indem freie Säure abgespalten und basisches Salz gebildet wird.

In Salzsäure ist das Wismut unlöslich; Salpetersäure verwandelt es in Wismutnitrat: $Bi(NO^3)^3$; Königswasser in Wismutchlorid: $BiCl^3$; heiße, konzentrierte Schwefelsäure in Wismutsulfat: $Bi^2(SO^4)^3$. Die Salze des Wismuts sind farblos; ihre Lösungen werden durch Wasser, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, hydrolytisch gespalten und infolgedessen als weiße, basische Verbindungen gefällt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus den Wismutlösungen braunschwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelwismut: Bi^2S^3; Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weißes, im Überschuß des Fällungsmittels unlösliches Oxydhydrat: $BiO.OH$; kohlensaure Alkalien fällen weißes, basisch-kohlensaures Salz; Kaliumchromat scheidet gelbes, in Kalilauge unlösliches Wismutchromat ab; Jodkalium fällt schwarzbraunes Wismutjodür: BiJ^3, bezüglich rotbraunes Wismutoxyjodid: $BiOJ$.

Wird eine Wismutsalzlösung in eine klare Zinnchlorürlösung, die mit Kalilauge im Überschuß versetzt ist (Zinnoxydulkaliumlösung), gegossen, so scheidet sich schwarzes, fein verteiltes Wismut aus.

Erkennung. Die Wismutverbindungen liefern, gemischt mit Natriumcarbonat, beim Erhitzen in der inneren Lötrohrflamme auf der Kohle ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismutoxyd. Besonders charakteristisch ist ferner die Fällbarkeit der in ver-

dünnten Säuren gelösten Wismutsalze durch viel Wasser. Chlorammonium befördert die Abscheidung. Die entstehenden basischen Verbindungen sind unlöslich in Weinsäure und Kaliumhydroxyd und werden durch Schwefelammonium geschwärzt. (Unterschied vom Antimon.) Vom Blei unterscheidet sich das Wismut durch die Sprödigkeit des Metallkornes, ferner durch die Unlöslichkeit des Oxydhydrats und des chromsauren Salzes in Kalilauge, sowie durch die Fällbarkeit des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure als Bleisulfat: $PbSO^4$.

Die quantitative Bestimmung des Wismuts geschieht als Wismutoxyd: Bi^2O^3, oder als Basisch-Chlorwismut: BiOCl.

Um das Wismut in Wismutoxyd überzuführen, fällt man dasselbe zunächst in heißer, verdünnter, salpetersaurer Lösung mit Ammoniumcarbonatlösung, läßt die Flüssigkeit behufs vollständiger Abscheidung des gebildeten basisch-kohlensauren Wismuts einige Stunden an einem warmen Orte stehen, filtriert, wäscht gut aus, trocknet und glüht schließlich den Niederschlag im Porzellantiegel. Das Filter ist vor dem Verbrennen in der Platinspirale soviel als möglich von dem anhaftenden Niederschlag zu befreien, und bevor man das basisch-kohlensaure Wismut in den Tiegel gibt, mit einem Tropfen Salpetersäure zu durchfeuchten, einzudampfen und zu glühen, um etwa reduziertes Wismut wieder zu oxydieren.

Die Fällung des Wismuts ist in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, da bei Anwendung von Salzsäure stets etwas Basisch-Chlorwismut mit gefällt wird, ebenso ist hierzu nur kohlensaures Ammonium, nicht kohlensaures Kalium oder Natrium anzuwenden, da letztere Fällungsmittel einen kali- oder natronhaltigen Niederschlag liefern. Ein großer Überschuß von Salpetersäure ist möglichst zu vermeiden.

Die Umrechnung des nach dem Glühen zurückbleibenden Wismutoxyds auf Wismut geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(465)}{Bi^2O^3} : \underset{(417)}{2\,Bi} = \text{gefundene Menge } Bi^2O^3 : x.$$

Soll das Wismut als Basisch-Chlorwismut: BiOCl, bestimmt werden, was besonders bei der Trennung von anderen Metallen zu empfehlen ist, so befreit man die salzsaure Auflösung desselben durch vorsichtiges Eindampfen im Wasserbade möglichst von freier Säure, fügt etwas Salmiaklösung und dann viel Wasser hinzu. Nach dem Absetzen des Niederschlages hat man sich von der vollständigen Fällung dadurch zu überzeugen, daß man einen Teil der klaren Flüssigkeit abgießt und diesen mit einer neuen Menge Wasser versetzt. Entsteht hierdurch eine neue Trübung, so war die erste Wassermenge zur vollständigen Fällung ungenügend. Auch durch Abfiltrieren weniger Tropfen der klaren Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Schwefelwasserstoffwasser läßt sich die vollständige Ausfällung des Wismuts konstatieren. Der Niederschlag des Basisch-Chlorwismuts ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln (s. S. 269), mit Wasser, dem eine sehr kleine Menge Salzsäure (auf 10 ccm Wasser ein Tropfen Salzsäure) zugesetzt ist (um eine Zersetzung des BiOCl zu verhüten), zu waschen und dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen.

Enthält die Wismutlösung Schwefelsäure, so enthält der durch Ammoniumcarbonat und durch Wasser bewirkte Niederschlag kleine Mengen derselben, gebunden an Wismut; es empfiehlt sich dann, diese Niederschläge durch Schmelzen mit Cyankalium in Wismut überzuführen, und letzteres nach dem Aufweichen der Schmelze mit Wasser und vollständigem Aus-

waschen mit verdünntem und schließlich mit starkem Alkohol zu wäg oder aber das Wismut zunächst mit Schwefelwasserstoff als Schwefelwism abzuscheiden, letzteres auszuwaschen, in wenig erwärmter Salpetersäure lösen und die erzielte Lösung schließlich mit Ammoniumcarbonatlösung fällen (siehe oben).

Die Umrechnung des Basisch-Chlorwismuts auf Wismut oder Wism oxyd geschieht nach den Ansätzen:

$$\underset{(260)}{BiOCl} : \underset{(208,5)}{Bi} = \text{gefundene Menge } BiOCl : x$$

$$\underset{(520)}{2\,BiOCl} : \underset{(465)}{Bi^2O^3} = \text{gefundene Menge } BiOCl : x.$$

Maßanalytisch kann das Wismut, ähnlich wie das Blei (s. do unter Anwendung von titrierter Kaliumchromatlösung bestimmt werd (E. Rupp):

$$2\,Bi(NO^3)^3 + 2\,K^2CrO^4 + H^2O = (BiO)^2Cr^2O^7 + 4\,KNO^3 + 2\,HNO^3$$

10 ccm der titrierten Kaliumchromatlösung (etwa 5 Proz.) werden in ein 100 ccm-Kolben mit Wasser zu etwa 50 ccm verdünnt und hierzu 10 ccm möglichst wenig freie Säure enthaltenden Wismutlösung (= etwa 0,2 unter Umschwenken gegeben. Alsdann wird die Mischung bis zur Ma mit Wasser aufgefüllt, während 10 Minuten bisweilen umgeschüttelt u nach dem Absetzen filtriert. Der Überschuß an K^2CrO^4 ist schließlich 25 oder 50 ccm des Filtrats jodometrisch zu bestimmen (s. Blei).

Verwendung. Die Hauptmenge des Wismuts findet Verwendu zu medizinischen und kosmetischen Zwecken (Schminke), und zw besonders als basisch-salpetersaures und basisch-kohlensaures Sa Eine weitere Anwendung verdankt das Wismut der Eigenschaft, d Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Bleies und Zinns, bed tend zu erniedrigen und infolgedessen leichtflüssige Legierungen liefern, welche sich als Schnellot (1 Tl. Wismut, 1 Tl. Blei, 1 Zinn), sowie zum Abklatschen von Holzschnitten, Klischees u. eignen.

Derartige leicht schmelzbare Legierungen sind z. B. das Rose Metall, bestehend aus 2 Tln. Wismut, 1 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn, bei 93 schmelzend; das Newtonsche Metall, bestehend aus 8 Tln. Wismut, 5 Blei, 3 Tln. Zinn, bei 94,5° schmelzend; Woods Metall, bestehend aus 15 Wismut, 8 Tln. Blei, 4 Tln. Zinn, 3 Tln. Cadmium, bei 68° schmelz Ein Zusatz von etwas Quecksilber macht diese Legierungen noch leic schmelzbar.

Wismutbronze besteht aus 1 Tl. Wismut, 24 Tln. Nickel, 25 Kupfer und 50 Tln. Antimon.

Verbindungen des Wismuts.

Eine Wasserstoffverbindung des Wismuts ist bisher nicht kannt. Chlorverbindungen sind zwei dargestellt, ein Wismutsubchlor $BiCl^2$ oder Bi^2Cl^4, und ein Wismutchlorür: $BiCl^3$.

Wismutsubchlorür: Bi^2Cl^4. Diese Verbindung entsteht als schwarze, amorphe, schwierig rein zu erhaltende Masse, wenn man Wism chlorür: $BiCl^3$, mit einer äquivalenten Menge fein gepulverten Wism erwärmt (Weber), oder ein inniges Gemenge von 1 Tl. Wismut mit 2 Tl

Quecksilberchlorür in einem zugeschmolzenen Rohre auf 230 bis 250° erhitzt (Schneider).

Wismutchlorür: $BiCl^3$. Das Wismutchlorür wird durch Erhitzen von Wismut im trockenen Chlorgase, oder durch Destillation von 1 Tl. fein gepulverten Wismuts und 2 Tln. Quecksilberchlorid bereitet (Boyle). Auch durch Auflösen von Wismut in Königswasser, Abdampfen der Lösung und Destillieren des Rückstandes läßt sich diese Verbindung erhalten. Das Wismutchlorür bildet eine weiße, schmelzbare und destillierbare Masse (Wismutbutter, *Butyrum Bismuti*), welche in Weingeist löslich ist. Es schmilzt bei 227° C und siedet gegen 427° C. Mit Chlorwasserstoff und den Chloriden der Alkalimetalle bildet es kristallisierbare Doppelsalze, z. B. $BiCl^3 + 2HCl$; $BiCl^3 + 2KCl$; $BiCl^3 + 2NaCl + H^2O$; $BiCl^3 + 2NH^4Cl$. An feuchter Luft zerfließt das Wismutchlorür; durch viel Wasser wird es in weißes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Wismutoxychlorid oder Basisch-Chlorwismut: BiOCl, verwandelt.

Wismutbromür: $BiBr^3$, wird entsprechend dem Wismutchlorür dargestellt. Gelbe, zerfließliche, in Äther lösliche Kristalle, die bei 215° C schmelzen. Es siedet bei 453° C (Muir).

Wismutjodür: BiJ^3, entsteht durch Sublimation eines innigen Gemenges von Wismut oder Schwefelwismut mit Jod, oder weniger rein durch Fällen einer Wismutnitratlösung mit Jodkalium. Zur Darstellung des Wismutjodürs erhitzt man am geeignetsten ein inniges Gemisch von 21 Tln. Wismutpulver mit 38 Tln. Jod in einer trockenen, mit Vorlage versehenen Retorte im Kohlensäurestrome. Zunächst entwickelt sich etwas Joddampf, dann der rotbraune Dampf des Wismutjodürs, der sich zu grünen oder dunkel graubraunen, metallglänzenden Blättchen verdichtet. Die geringe Beimengung von Jod läßt sich durch gelindes Erwärmen entfernen (Heintz).

Von kaltem Wasser wird das Wismutjodür kaum angegriffen, mit Wasser gekocht, geht es in Wismutoxyjodür: BiOJ, über. An der Luft ist es beständig. Mit Jodwasserstoff und Jodmetallen verbindet es sich zu kristallisierbaren Doppelverbindungen.

Über die Darstellung des Wismutjodid-Jodkaliums als Reagens auf Alkaloide siehe II. organ. Teil.

Wismutoxyjodür: BiOJ, *Bismutum oxyjodatum*, findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften bisweilen arzneiliche Anwendung. Zur Reindarstellung koche man zerriebenes Wismutjodür so lange mit Wasser, bis es sich in ein rotbraunes Pulver verwandelt hat. Gemengt mit etwas Wismuthydroxyd erhält man das Wismutoxyjodür in einer für arzneiliche Zwecke geeigneten Gestalt, wenn man 10 Tle. Basisch-Wismutnitrat mit 4 Tln. Jodkalium und 50 Tln. Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das ziegelrote Pulver alsdann sammelt, mit Wasser auswäscht und schließlich bei mäßiger Wärme trocknet. Reiner wird das Wismutoxyjodür nach B. Fischer erhalten, wenn man eine kalt bereitete Lösung von 20 Tln. neutralen Wismutnitrats in 30 Tln. Eisessig unter Umrühren in eine kalte Lösung von 7 Tln. Jodkalium und 10 Tln. Natriumacetat in 400 Tln. Wasser einträgt. Nachdem der entstandene Niederschlag eine ziegelrote Färbung angenommen hat, wird derselbe gesammelt, ausgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet.

Das Wismutoxyjodür bildet ein zartes, ziegelrotes oder bräunlichrotes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlöslich ist. Durch Mineralsäuren und durch Ätzalkalien wird es zersetzt. Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, liefert es schwarzbraunes Wismutjodür: BiJ^3.

Beim Kochen mit Natronlauge geht es in eine fast weiße, unlösliche Verbindung ($BiJ^3 . 8 Bi^2O^3$?) über. Das Wismutoxyjodür werde gut getrocknet, geschützt vor Luft und Licht, aufbewahrt.

Die Reinheit des Wismutoxyjodürs ergibt sich durch folgende Merkmale: a) der wässerige Auszug werde, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Silbernitratlösung kaum getrübt; b) 1 g des Präparates mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches mit dem doppelten Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure gemischt, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Indigolösung bleibend blaßblau gefärbt wird — Salpetersäure —; c) beim Glühen in einem Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht hinterlasse das zuvor bei 100° C getrocknete Wismutoxyjodür nicht wesentlich mehr als 66 Proz. Bi^2O^3.

Wismutfluorür: BiF^3, entsteht als grauweißes, kristallinisches Pulver durch Fällen von Wismutnitratlösung mit Fluorkalium. Durch Lösen von Wismutoxyd in Flußsäure entsteht die Verbindung $BiF^3 + 3HF$ als zerfließliche Masse (Muir).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Wismuts.

Es sind vier Oxyde des Wismuts bekannt:

Bi^2O^2: Wismutoxydul oder Wismutdioxyd,
Bi^2O^3: Wismutoxyd oder Wismuttrioxyd,
Bi^2O^4: Wismutsuperoxyd oder Wismuttetroxyd,
Bi^2O^5: Wismutsäureanhydrid oder Wismutpentoxyd.

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man:

$Bi(OH)^3$ bzw. $BiO.OH$: Wismuthydroxyd bzw. Wismutanhydroxyd,
$BiO^2.OH$: Metawismutsäure.

Wismutoxydul: Bi^2O^2. Diese Verbindung wird als ein graues kristallinisches Pulver erhalten durch Eingießen eines äquivalenten Gemisches aus Zinnchlorür: $SnCl^2$, und Wismutchlorür: $BiCl^3$, in überschüssige, verdünnte Kalilauge, Auswaschen des Niederschlages bei Luftabschluß und Erhitzen im Kohlensäurestrome. So bereitet, verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt, verglimmt es zu Wismutoxyd. Im feuchten Zustande ist es dagegen sehr leicht oxydierbar. Stärkere Säuren zerlegen es in Oxyd und Metall (R. Schneider).

Wismutoxyd: Bi^2O^3. Kommt natürlich vor als Wismutocker oder Wismutblüte, und zwar in gelben, durch Eisenoxyd usw. gefärbten derben oder pulverigen Massen. Künstlich wird es als gelbes, schmelzbares Pulver oder in Gestalt kleiner gelber Nadeln erhalten durch längeres Erhitzen von Wismut bei Luftzutritt, sowie beim schwachen Glühen von Wismutnitrat oder -carbonat. Erhitzt, färbt es sich zunächst rotgelb und schmilzt alsdann zu einer rotbraunen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich; starke Säuren lösen dasselbe unter Bildung von Wismutsalzen.

Das dem Wismut entsprechende Hydrat: $Bi(OH)^3$, wird erhalten durch Eintropfen einer Lösung von Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure in kalte, verdünnte Natronlauge oder in Ammoniak. Der hierdurch gebildete weiße Niederschlag ist zu sammeln, sorgfältig auszuwaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Bei 100°, zum Teil auch schon beim Trocknen geht das Hydroxyd $Bi(OH)^3$ in $BiO.OH$ über (Carnelley, Walker). Da

Wismuthydroxyd bildet ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich infolge seines Charakters als schwache Base in Säuren unter Bildung von Wismutsalzen auflöst. Bei Gegenwart von Glycerin löst sich das frisch gefällte Wismuthydroxyd auch in Natronlauge (vgl. S. 445).

Wismutsäure. Leitet man Chlor in heiße konzentrierte Kalilauge, in welcher Wismuthydroxyd suspendiert ist, so entstehen rotbraune bis dunkelviolett gefärbte Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen eine verschiedene ist. Zumeist entsteht ein Gemisch von Wismutsuperoxydhydrat: $Bi^2O^4 + 2H^2O$, und dem Kaliumsalz der Metawismutsäure: $KBiO^3$. Durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure gelingt es, aus diesem Produkt annähernd reine Metawismutsäure: $HBiO^3$, als ein scharlachrotes Pulver zu erhalten. Bei 100 bis 120° geht diese Säure in braunes Wismutsäureanhydrid: Bi^2O^5, und bei 300° in ziegelrot gefärbtes Wismutoxyd: Bi^2O^3, über. Beim Erkalten nimmt dieses Wismutoxyd eine goldgelbe Farbe an (Deichler).

Wismuttetroxyd: $Bi^2O^4 + 2H^2O$, Wismutsuperoxyd, resultiert als ein braunrotes Pulver beim Erhitzen von Wismutoxyd mit Kalilauge und Ferricyankalium. Bei 160 bis 170° geht es in ein wasserfreies braunes Pulver: Bi^2O^4, über (Hauser, Vanino).

Wismutsalze.

Die Salze des Wismuts leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, daß in den letzteren entweder je drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiwertigen Wismuts vertreten sind, oder daß je ein Atom Wasserstoff durch den einwertigen Atomkomplex BiO (Bismuthyl) ersetzt ist. Erstere Salze werden als neutrale bezeichnet; die meisten derselben gehen durch Einwirkung von Wasser, infolge hydrolytischer Spaltung, unter Abgabe eines Teiles ihrer Säure, in letztere, welche basische genannt werden, über. Z. B.:

H^3PO^4	$BiPO^4$	$3HNO^3$	$Bi \begin{cases} NO^3 \\ NO^3 \\ NO^3 \end{cases}$
Phosphorsäure	Wismutphosphat	Salpetersäure	Wismutnitrat

$$Bi \begin{cases} NO^3 \\ NO^3 \\ NO^3 \end{cases} + 2H^2O = Bi \begin{cases} NO^3 \\ OH \\ OH \end{cases} + 2HNO^3$$

Neutrales Wismutnitrat — $^2/_3$ Basisch-Wismutnitrat ($BiO.NO^3 + H^2O$).

Die Salze des Wismuts werden erhalten teils durch Auflösen des Wismuts, des Oxyds oder des Hydroxyds in den betreffenden Säuren, teils durch Fällung einer Lösung des Wismutnitrats in verdünnter Salpetersäure oder in Glycerin durch die Alkalisalze der betreffenden Säuren. Die Wismutsalze anorganischer Säuren sind in Wasser nur wenig oder gar nicht löslich; von Salzsäure, Salpetersäure und von Königswasser werden sie sämtlich, von Eisessig zum Teil gelöst. Auf Zusatz von viel Wasser scheiden sich aus letzteren Lösungen basische Wismutsalze wieder aus.

Wismutsulfate. Die Sulfate des Wismuts sind bisher nur wenig bekannt. Neutrales Wismutsulfat: $Bi^2(SO^4)^3 + 3H^2O$, soll nach Schultz-

Sellac beim Eindampfen einer Lösung von Wismutoxyd in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (1:3) oder durch Lösen von Wismutsulfür: Bi^2S^3, in konzentrierter Schwefelsäure (Hensgen) in Gestalt von feinen Nadeln resultieren. Basisch-Wismutsulfat: $(BiO)^2SO^4$, soll beim Eindampfen obiger Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes, bis derselbe gelb geworden ist, entstehen (Heintz). Basisch-Wismutsulfate wechselnder Zusammensetzung entstehen auch beim Behandeln des neutralen Sulfats mit Wasser, sowie beim Erwärmen der Lösung von 1 Tl. Basisch Wismutnitrat in 50 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1:5).

Neutrales Wismutnitrat: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$.

Molekulargewicht: 484,5 (*481 H = 1; 484,7 O = 16*).

(In 100 Tln., Bi^2O^3: 47,99, N^2O^5: 33,45, H^2O: 18,56.)

Geschichtliches. Dem neutralen Wismutnitrat wurde früher, auf Grund der Analysen von Berzelius, Graham und Duflos, die Formel $Bi(NO^3)^3 + 4^1/_2$ bzw. $5^1/_2 H^2O$ (Yvon) zuerteilt; nach Gladstone, Heintz, Ruge u. A. kommt demselben jedoch die Formel $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$ zu.

Darstellung. Um aus käuflichem, gewöhnlich etwas Arsen enthaltendem Wismut reines, neutrales Wismutnitrat darzustellen, trage man 1 Tl. des gröblich gepulverten Metalles in 5 Tle. Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew., welche in einem geräumigen Kolben auf 75 bis 90° C zuvor erhitzt ist, ohne Unterbrechung in kleinen Portionen ein, so daß unter steter lebhafter Gasentwickelung eine heftige Reaktion stattfindet:

$$\underset{\text{Wismut}}{2Bi} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO^3} = \underset{\text{Wismutnitrat}}{2Bi(NO^3)^3} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2NO}$$

Diese Operation ist wegen der entweichenden Dämpfe von Stickoxyd, welche an der Luft zu Stickstoffdioxyd oxydiert werden, an einem gut ventilierten Orte vorzunehmen.

Sollte gegen Ende des Eintragens sich die Einwirkung der Salpetersäure etwas abschwächen, so ist die Reaktion durch verstärktes Erhitzen der Wismutlösung zu fördern. Sobald etwa ein Drittel des Wismuts gelöst ist, beginnt meist die Ausscheidung von arsensaurem Wismut, dessen Menge in dem Maße zunimmt, als der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure abnimmt und zugleich der Gehalt derselben an Wismutnitrat sich vermehrt. Nach vollständiger Auflösung des Metalls ist die Lösung noch kurze Zeit bis zum Sieden zu erhitzen. Nach dem vollständigen Erkalten werde die klare Lösung von dem ausgeschiedenen, bei Anwendung von Raffinatwismut nur geringen, aus einem Gemenge von arsensaurem und wenig basisch-salpetersaurem Wismut bestehenden Niederschlage abgegossen, der Rest derselben durch Asbest filtriert und das Ganze zur Kristallisation eingedampft (etwa bis zum 3- bis $3^1/_2$fachen Gewicht vom angewendeten Wismut). Die nach dem Erkalten allmählich ausgeschiedenen Kristalle von Wismutnitrat sind sodann auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abtropfen nötigenfalls mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser nachzuwaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen noch neue Mengen von Kristallen, welche jedoch nur so lange zu sammeln sind, als sie wohl ausgebildet und nach dem Ablaufen und Nachwaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser vollkommen farblos erscheinen. Die dem angewendeten Wismut etwa beigemengten geringen Verunreinigungen: Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Silber, sowie Spuren von Arsen usw., bleiben in der letzten Mutterlauge.

Die nach der obigen, von R. Schneider gegebenen Vorschrift verwendete Salpetersäuremenge ist der Theorie nach zu hoch. Es empfiehlt sich jedoch, keine geringere Menge davon anzuwenden, da anderenfalls eine ziemlich starke Ausscheidung von Basisch-Wismutnitrat neben dem Wismutarsenat erfolgt. Letztere Erscheinung findet in dem Umstande eine Erklärung, daß infolge der lebhaften Einwirkung der Salpetersäure auf das Wismut, die zur vollständigen Oxydation des Arsens zu Arsensäure erforderlich ist, ein Teil der Salpetersäure verdampft.

Das in der letzten Mutterlauge noch enthaltene Wismutnitrat ist durch Ammoniumcarbonatlösung zu fällen, auszuwaschen, zu trocknen und zur nächsten Wismutnitratdarstellung wieder mit zu verwenden, oder durch Zusammenschmelzen (20 Tle. Wismutcarbonat) mit wasserfreiem Natriumcarbonat (5 Tle.), Chlornatrium (5 Tle.) und Kohle (3 Tle.) wieder in Wismut zu verwandeln.

Eigenschaften. Das neutrale Wismutnitrat bildet große, farblose, durchsichtige, säulenförmige Kristalle, welche bei 78° in ihrem Kristallwasser schmelzen, unter Bildung eines weißen, basischen Salzes, $BiO.NO^3 + {}^1/_2 H^2O$. Letzteres kann alsdann ohne weitere Zersetzung auf 200° erhitzt werden. In wenig Wasser löst sich das neutrale Wismutnitrat zu einer sauer reagierenden, stark ätzenden Flüssigkeit auf, welche durch weiteren Zusatz von Wasser eine Zersetzung erleidet, indem Salpetersäure abgespalten wird, die noch einen kleinen Teil des Salzes in Lösung hält, während die Hauptmenge desselben sich als basisch-salpetersaures Salz abscheidet. Die Zusammensetzung des letzteren ist je nach der Menge und der Temperatur des zur Fällung verwendeten Wassers, je nachdem das ausgeschiedene basische Salz längere oder kürzere Zeit mit der darüber stehenden sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt und je nachdem dasselbe nach dem Abfiltrieren längere oder kürzere Zeit mit kleineren oder größeren Wassermengen ausgewaschen wird, eine sehr verschiedene. Soll daher ein konstant zusammengesetztes Präparat erzielt werden, wie es jede Pharmakopöe in dem *Bismutum nitricum praecipitatum* oder *Magisterium Bismuti* verlangt, so muß die betreffende, zur Bereitung desselben gegebene Vorschrift genau befolgt werden. Wird die Lösung des neutralen Wismutnitrats in wenig Wasser, oder dasselbe als solches, mit wenig Wasser angerieben, in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich bald in mikroskopisch kleine Schuppen verwandelt und die Zusammensetzung:

$$[BiNO^4 + H^2O] \text{ oder } [(\overset{I}{Bi}O)NO^3 + H^2O] \text{ oder } Bi \begin{cases} NO^3 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

besitzt:

$$\underset{\text{Neutrales Wismutnitrat}}{Bi(NO^3)^3} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Basisch-Wismutnitrat}}{(BiO.NO^3 + H^2O)} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2HNO^3}$$

Die nach obiger Gleichung abgespaltene Salpetersäure hält stets einen Teil des Wismuts als neutrales Nitrat noch in Lösung. In dem Maße, wie die Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers von 15° bis auf 100° steigt, resultiert ein an Wismutoxyd: Bi^2O^3, reicheres, an

Salpetersäure und Wasser ärmeres Präparat [1]). Die gleiche Zersetzur wird bewirkt, wenn man das kalt gefällte Präparat: $BiO.NO^3 + H^2$(längere Zeit mit Wasser auswäscht, oder das Salz bei erhöhter Temp ratur trocknet. Setzt man das Auswaschen der Verbindung: BiO.N($+ H^2O$, mit kaltem oder warmem Wasser so lange fort, bis das Filtr nicht mehr sauer reagiert, so resultiert schließlich ein Salz von d Zusammensetzung: $[BiO.NO^3 + BiO.OH]$.

In Glycerin ist das neutrale Wismutnitrat, zum Unterschied v dem Basisch-Wismutnitrat, leicht löslich. Die 1:5 bereitete Lösu läßt sich sogar mit viel Wasser verdünnen, ohne daß alsbald ei Trübung eintritt.

Basisch-Wismutnitrat.

Syn.: *Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti, Blanc d'Espagne, Blanc de fard.*

Geschichtliches. **Libavius (1540 bis 1616) machte bereits im Jah 1600 auf die Trübung aufmerksam, welche eine Wismutlösung durch Wass und Salzlösungen, zum Unterschied von Zinklösung, erleidet. Das v Lemery 1681 — (1645 bis 1715) — bereitete *Magisterium Bismuti*, welch unter der Bezeichnung „spanisches Weiß" als Schminke Verwendung fa bestand aus einem Gemenge von Basisch-Wismutnitrat und Basisch-Chl wismut. In den Arzneischatz wurde das Basisch-Wismutnitrat im Jahre 17 durch L. Odier eingeführt.**

Darstellung. Nach den Angaben der *Pharm. germ., Ed. IV,* soll 1 T kristallisierten neutralen Wismutnitrats: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$, mit 4 T Wasser gleichmäßig verrieben und die Mischung alsdann unter Umrühren 21 Tle. siedenden Wassers eingetragen werden. Sobald sich der entstande Niederschlag abgesetzt hat, werde die darüberstehende, noch warme Flüs keit davon abgegossen, der Niederschlag hierauf gesammelt und nach de Abtropfen mit einem gleichen Volum kalten Wassers nachgewaschen. Na abermaligem Abtropfen werde der Niederschlag gelinde gepreßt und bei ein 30°C nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

---

[1]) Präparate, welche nach den von der *Pharm. germ., Ed. IV,* angegeben Mengenverhältnissen bereitet wurden, zeigten bei verschiedener Temperatur des z Fällung benutzten Wassers und je nach der Behandlung des Niederschlages na stehenden Gehalt an Wismutoxyd: Bi^2O^3. Die Niederschläge wurden auf ein Filter gesammelt, ohne Auswaschen mit der Luftpumpe abgesogen, gepreßt und l gewöhnlicher Temperatur getrocknet. a) Wasser von 15°, der Niederschlag unmitt bar nach dem Absetzen abfiltriert: 77,10 Proz. Bi^2O^3. b) Wasser von 15°, d Niederschlag nach 24stündigem Stehen, während welcher Zeit derselbe häufig a gerührt war, abfiltriert: 77,50 Proz. Bi^2O^3. c) Wasser von 30°: 77,21 Proz. Bi²(d) Wasser von 40°: 77,27 Proz. Bi^2O^3. e) Wasser von 50°: 77,25 Proz. Bi²(f) Wasser von 60°: 77,60 Proz. Bi^2O^3. g) Wasser von 70°: 78,60 Proz. Bi²(h) Wasser von 80°: 80,70 Proz. Bi^2O^3. i) Wasser von 90°: 80,70 Proz. Bi²(k) Wasser von 100°: 80,81 Proz. Bi^2O^3. Die betreffenden Niederschläge wurden nach dem vollständigen Erkalten der einzelnen Flüssigkeiten abfiltriert. l) Was von 100°, nach 24stündigem Stehen, ohne Umrühren: 81,01 Proz. Bi^2O^3. m) Was von 100°, nach 48stündigem Stehen, ohne Umrühren: 81,08 Proz. Bi^2O^3. n) Was von 100°, nach 24stündigem Stehen, unter zeitweiligem Umrühren abfiltriert: 81,1 Pr Bi^2O^3. o) Wasser von 100°, sofort heiß abfiltriert: 81,05 Proz. Bi^2O^3.

Die von dem Basisch-Wismutnitrat abgegossene saure Flüssigkeit hält infolge ihres Gehaltes an Salpetersäure (vgl. S. 453) nicht unbeträchtliche Mengen von neutralem Wismutnitrat noch in Lösung. Fügt man dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten unter Umrühren so viel Ammoniak zu, daß sie davon annähernd neutralisiert wird, so scheidet sich der größte Teil des gelöst gebliebenen Wismuts noch als basisches Nitrat aus. Letzteres kann nach sorgfältigem Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers auch als *Magisterium Bismuti* verwendet werden. Aus dem Filtrat von letzterer Fällung können schließlich die letzten Anteile des noch gelösten Wismuts durch überschüssiges Ammoniumcarbonat als basisches Carbonat abgeschieden werden, um nach dem Auswaschen bei der nächsten Bereitung von Wismutnitrat mit Verwendung zu finden.

100 Tle. neutralen Wismutnitrats liefern annähernd 60 Tle. Basisch-Wismutnitrat.

Eigenschaften. Das Basisch-Wismutnitrat bildet ein weißes, lockeres, kristallinisches Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, glänzenden, rhombischen Prismen besteht, deren Größe und Ausbildung nach der Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers variiert. Dasselbe rötet feuchtes Lackmuspapier. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in mäßig verdünnter Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Auf Zusatz von viel Wasser werden diese Lösungen wieder durch Ausscheidung basischen Salzes getrübt. Erhitzt man das Basisch-Wismutnitrat allmählich zum Glühen, so entweicht zunächst Wasser und Salpetersäure und es verbleibt schließlich als Rückstand Wismutoxyd in Gestalt eines gelben, bei starker Glühhitze schmelzenden Pulvers. Auch schon bei 100° C erleidet das Basisch-Wismutnitrat unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure (in Summa 3 bis 5 Proz.) eine teilweise Zersetzung. Die *Pharm. germ., Ed. IV*, verlangt ein Basisch-Wismutnitrat von einem Gehalt von 79 bis 82 Proz. Bi^2O^3; meist beträgt derselbe 80 bis 81 Proz. Ein derartiges Präparat ist als ein Gemenge der Verbindungen $[BiO.NO^3 + H^2O]$ und $[BiO.NO^3 + BiO.OH]$, nach Rutten von $[10Bi^2O^3, 9N^2O^5, 7H^2O]$ und $[6Bi^2O^3, 5N^2O^5, 8H^2O]$ in wechselnden Verhältnissen zu betrachten.

Prüfung. Das Präparat sei (1:10) in offizineller Salzsäure, ebenso in offizineller Salpetersäure, bei gelindem Erwärmen vollständig, und zwar ohne Aufbrausen, löslich. — Abwesenheit von Silber, kohlensaurem Salz, Schwerspat, Gips usw.

Die obige salpetersaure Lösung werde weder durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Zusatz einiger Tropfen Baryumnitratlösung (1:40) — Schwefelsäure —, noch durch verdünnte Schwefelsäure (zwei- bis dreifaches Volum, nach nochmaligem Zusatz von etwas Salpetersäure) — Blei —, selbst bei längerem Stehen getrübt.

Blei. 0,5 g Basisch-Wismutnitrat sollen sich (ohne Anwendung von Wärme) in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) ohne Aufbrausen klar auflösen. Beim Erwärmen, bisweilen auch bei längerem Stehen, scheidet sich Basisch-Wismutsulfat aus.

Alkali-, Calcium- und Magnesiumverbindungen. Die durch Kochen des Präparates (0,5 g) mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Essigsäure (*Acetum concentratum*) erhaltene, durch Schwefelwasserstoff vollständig

von Wismut befreite Lösung hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrgla... keinen wägbaren Rückstand, ebensowenig verursache ein Zusatz von übe... schüssiger Natriumcarbonatlösung in derselben beim Erwärmen eine Trübun...

Ammoniaksalze. Eine Probe des Präparates, mit verdünnter Ka... lauge erwärmt, lasse keine Entwickelung von Ammoniak wahrnehmen.

Zink. Die salzsaure Lösung des Wismutnitrats werde durch Schwefe... wasserstoff von Wismut befreit und hierauf das Filtrat ammoniakalis... gemacht: es zeige sich keine weiße Trübung. Kupfer. Das mit Ammoni... digerierte Präparat gebe ein farbloses Filtrat. Ein Kupfergehalt würde si... durch eine Blaufärbung bemerkbar machen.

Selen- und Tellurverbindungen. Die salzsaure Lösung des Basisch... Wismutnitrats werde behufs Umwandlung vielleicht vorhandener Selen- od... Tellursäure in selenige oder tellurige Säure einige Minuten gekocht und noc... heiß mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt. Es trete auch b... längerem Stehen weder eine rote: Selen —, noch eine schwarze Färbung... Tellur — ein.

Arsen. 1 bis 2 g des Präparates werden bis zur schwachen Rotglut erhitzt, der Rückstand, welcher 79 bis 82 Proz. vom angewendeten Basisch-Wismutnitrat betrage, zerrieben, in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Bettendorfschem Reagens versetzt. Nach einstündigem Stehen zeige sich keine Braunfärbung. Selen- und tellurhaltiges Wismutnitrat, welches allerdings schon an sich zu verwerfen sein würde, liefert hierbei auch eine Ausscheidung von rotem Selen, bezüglich von schwarzem Tellur. Ein derartiges Präparat würde, nachdem die Salpetersäure durch Erhitzen mit der doppelten Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale entfernt ist (Entwickelung weißer Schwefelsäuredämpfe), im Marsh schen Apparate auf Arsen zu prüfen sein.

Als *Bismutum subnitricum natrio nitrico praecipitatum* wird ein Basisch-Wismutnitrat durch Behandeln des neutralen Wismutnitrats mit heißer Natriumnitratlösung (an Stelle von Wasser, siehe S. 454) bereitet. Ein solches Präparat soll sich vor dem gewöhnlichen Basisch-Wismutnitrat durch feinere Verteilung und dadurch bedingte leichtere Resorbierbarkeit auszeichnen.

Wismutphosphat: $BiPO^4$, scheidet sich als ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab beim Eintragen einer Lösung von Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure oder Glycerin, in Natriumphosphatlösung (Heintz).

Als *Bismutum phosphoricum solubile* wird ein Präparat in den Handel gebracht, welches vielleicht ein Doppelsalz von Wismutphosphat und Natriumpyrophosphat enthält. Dasselbe soll durch Zusammenschmelzen von Wismutoxyd, Ätznatron und Phosphorsäure gewonnen werden. Dieses Präparat bildet ein weißes, etwa 20 Proz. Bi^2O^3 enthaltendes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit fast neutraler Reaktion löst. Die 1:20 bereitete wässerige Lösung soll sich 24 Stunden, die noch stärker verdünnte Lösung sogar mehrere Tage lang klar erhalten. Auf Zusatz von Basen oder Säuren, sowie beim Kochen wird die wässerige Lösung getrübt.

Wismutarsenat: $BiAsO^4 + {}^1/_2 H^2O$, kann entsprechend dem Wismutphosphat dargestellt werden. Weißer, in Wasser und in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag (Salkowski).

Wismutcarbonat: $(BiO)^2CO^3 + {}^1/_2 H^2O$, scheidet sich als ein weißer, Wasser unlöslicher Niederschlag aus, beim Eingießen einer salpetersauren ...ung des Nitrats in überschüssige Ammoniumcarbonatlösung (Heintz).

Vergleichende Übersicht der wichtigsten Verbindungen der Stickstoffgruppe.

N : 14	P : 31	As : 75	Sb : 120,2	Bi : 208,5
NH^3 Ammoniak	PH^3 Phosphorwasserstoff	AsH^3 Arsenwasserstoff	SbH^3 Antimonwasserstoff	—
NCl^3 Chlorstickstoff	PCl^3 Phosphortrichlorid	$AsCl^3$ Arsentrichlorid	$SbCl^3$ Antimontrichlorid	$BiCl^3$ Wismuttrichlorid
—	PCl^5 Phosphorpentachlorid	—	$SbCl^5$ Antimonpentachlorid	—
N^2O^3 Salpetrigsäureanhydrid	P^2O^3 Phosphorigsäureanhydrid	As^2O^3 Arsenigsäureanhydrid	Sb^2O^3 Antimonoxyd	Bi^2O^3 Wismutoxyd
—	H^3PO^3 Phosphorige Säure	H^3AsO^3 Arsenige Säure	H^3SbO^3 Antimonige Säure	H^3BiO^3 Wismuthydroxyd
HNO^2 Salpetrige Säure	—	$HAsO^2$ Metarsenige Säure	$HSbO^2$ Metantimonige Säure	$HBiO^2$ Wismutanhydroxyd
N^2O^5 Salpetersäureanhydrid	P^2O^5 Phosphorsäureanhydrid	As^2O^5 Arsensäureanhydrid	Sb^2O^5 Antimonsäureanhydrid	Bi^2O^5 Wismutsäureanhydrid
—	H^3PO^4 Phosphorsäure	H^3AsO^4 Arsensäure	H^3SbO^4 Antimonsäure	—
—	$H^4P^2O^7$ Pyrophosphorsäure	$H^4As^2O^7$ Pyroarsensäure	$H^4Sb^2O^7$ Pyroantimonsäure	—
HNO^3 Salpetersäure	HPO^3 Metaphosphorsäure	$HAsO^3$ Metarsensäure	$HSbO^3$ Metantimonsäure	$HBiO^3$ Metawismutsäure
N^2S^2 Schwefelstickstoff	—	As^2S^2 Realgar, Arsendisulfid	—	Bi^2S^2 Wismutdisulfid
—	P^2S^3 Phosphortrisulfid	As^2S^3 Auripigment, Arsentrisulfid	Sb^2S^3 Antimontrisulfid	Bi^2S^3 Wismuttrisulfid
—	P^2S^5 Phosphorpentasulfid	As^2S^5 Arsenpentasulfid	Sb^2S^5 Antimonpentasulfid	—

Ein anderes Wismutcarbonat kommt als **Wismutspat** (siehe S. 444) in graugelben, amorphen Massen natürlich vor. Neutrale Wismutcarbonate sind nicht bekannt.

Schwefelwismut. Wismuttrisulfid: Bi^2S^3, findet sich in der Natur als **Wismutglanz** in Gestalt von nadelförmigen, rhombischen Kristallen oder blätterigen Massen. Künstlich wird es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismut oder durch Fällung von Wismutsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff erhalten. In verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien ist es unlöslich, löslich dagegen in starker, heißer Salzsäure und in Salpetersäure.

Ein **Wismutdisulfid**: Bi^2S^2, soll beim Erhitzen von Bi^2O^3 in einem luftfreien H^2S-Strome als graue Masse gebildet werden (R. Schneider).

Bei den Elementen der Stickstoffgruppe: N, P, As, Sb und Bi, nimmt der Metalloidcharakter mit dem Steigen des Atomgewichts ab, so daß das Antimon auf der Grenze zwischen den Metalloiden und den Metallen steht, das Wismut im wesentlichen Metallcharakter trägt. Vom Stickstoff sind nur indifferente und säurebildende Oxyde bekannt; seine Wasserstoffverbindung NH^3 ist sehr beständig und besitzt stark basische Eigenschaften. Letztere sind bei dem Phosphorwasserstoff nur wenig, bei dem Arsen- und Antimonwasserstoff überhaupt nicht mehr vorhanden. Ähnlich verhält es sich mit der Beständigkeit; Wismutwasserstoff ist überhaupt nicht bekannt.

Die Sauerstoffverbindungen des Phosphors und Arsens sind säurebildende Oxyde, die des Antimons, besonders Sb^2O^3, tragen gleichzeitig schwach säure- und basenbildenden Charakter. Bi^2O^3 hat nur basische Eigenschaften; Bi^2O^4 und Bi^2O^5 verhalten sich wie Superoxyde.

Gruppe des Vanadins.

Die Gruppe des Vanadins umfaßt drei seltene Elemente, welche in ihren Verbindungen drei- und fünfwertig auftreten, das **Vanadin**: V, das **Tantal**: Ta, und das **Niob**: Nb. Dieselben schließen sich in mancher Beziehung an die Elemente der Stickstoffgruppe an.

Vanadin, V.

Atomgewicht 51,2 (*50,8 H = 1*). Drei- und fünfwertig.

Im Jahre 1801 machte Del Rio bei der Untersuchung des Vanadinits die Entdeckung eines neuen Metalles, welches er als **Erithronium** bezeichnete. Später ließ jedoch Del Rio diese Entdeckung wieder fallen, indem er annahm, das fragliche neue Element sei identisch mit Chrom. Im Jahre 1830 wurde dieses Element von neuem durch Sefström im schwedischen Eisen entdeckt und mit dem Namen „**Vanadin**“, nach der skandinavischen Göttin Vanadis, benannt. Bald darauf zeigte Wöhler, daß das Vanadin Sefströms mit dem Erithronium von Del Rio identisch ist. Das Vanadin und seine Verbindungen sind besonders von Berzelius und später von Roscoe untersucht worden.

Das Vanadin findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, sondern, wie es scheint, nur in Gestalt von vanadinsauren Salzen. Letztere

Verbindungen kommen in ziemlicher Verbreitung, jedoch stets nur in sehr geringen Mengen, besonders in den Kupfer- und Eisenerzen, vor. Kleine Mengen von Vanadin finden sich daher in dem Roheisen, in den Thomasschlacken (die in Creuzot gewonnenen enthalten 1 bis 2 Proz. Vanadinsäure) und in anderen technischen Produkten. Auch in der Asche mancher Pflanzen kommt Vanadin vor (Rüben, Wein, Waldbäume).

In Verbindung mit Blei findet sich die Vanadinsäure im Vanadinit: $3Pb^3(VO^4)^2 + PbCl^2$, und Dechenit: $Pb(VO^3)^2$; in Verbindung mit Kupfer als Volborthit: $Cu^3(VO^4)^2$; mit Wismut als Pucherit: $BiVO^4$; mit Blei und Kupfer im Mottramit: $(Pb, Cu)^3(VO^4)^2 + 2(Pb, Cu)(OH)^2$, usw.

Das Vanadin (durch Glühen von Vanadindichlorid: V^2Cl^4, im Wasserstoffstrome darstellbar) bildet ein hellgraues, mikrokristallinisches Pulver von 5,5 spezif. Gew. An der Luft oxydiert es sich nur langsam, rasch dagegen beim Erhitzen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüngelber, Salpetersäure mit blauer Farbe. Mit Sauerstoff verbindet sich das Vanadin zu den Oxyden V^2O, V^2O^2, V^2O^3, V^2O^4, V^2O^5, welche in der Zusammensetzung den Oxyden des Stickstoffs (s. S. 320) entsprechen. Das Vanadinpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid: V^2O^5, darstellbar durch Glühen von Ammoniummetavanadat in offenen Tiegeln, bildet eine rotbraune, schmelzbare, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich. Säuren lösen es mit roter Farbe. Ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es unter Bildung von vanadinsauren Salzen, Vanadaten. Von Hydraten des Vanadinpentoxyds sind zwei bekannt: Metavanadinsäure: HVO^3, goldgelbe, in Wasser wenig lösliche Flitter; und Pyrovanadinsäure: $H^4V^2O^7$, braunrotes Pulver, welches sich durch Salpetersäure aus der konzentrierten Lösung der Alkalivanadate abscheidet. Eine Orthovanadinsäure: H^3VO^4, ist im freien Zustande nicht bekannt.

Die Vanadinsäure bildet ortho-, pyro- und metavanadinsaure Salze. Die Vanadinmineralien enthalten meist Orthosalze. Die Orthovanadate werden gebildet beim Zusammenschmelzen von Vanadinsäureanhydrid mit der entsprechenden Menge der ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Durch viel Wasser, sowie beim Stehen ihrer Lösungen werden die Orthovanadate in Pyro- und Metavanadate verwandelt. Die Metavanadate erhält man am geeignetsten durch Lösen von Vanadinsäureanhydrid in wässerigen Ätzalkalien oder ätzenden Erdalkalien. Essigsäure scheidet aus der konzentrierten Lösung der Metavanadate schwer lösliche, orangerot gefärbte Tetravanadate: $M^2V^4O^{11}$ (M = einwertiges Metall) aus. Stärkere Säuren färben die Lösungen der Metavanadate rot; nach einiger Zeit tritt wieder Entfärbung ein. Festes Chlorammonium scheidet aus Alkalimetavanadaten alle Vanadinsäure als kristallinisches, in Salmiaklösung unlösliches, farbloses Ammoniummetavanadat: $NH^4.VO^3$, ab; Chlorbaryum, Silbernitrat und Bleiacetat bewirken gelbe, beim Stehen und beim Erwärmen farblos werdende Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduzieren die Vanadinsäure in angesäuerter Lösung zu Vanadindioxyd: VO^2, welches mit blauer Farbe gelöst bleibt. Schwefelammonium erzeugt in der Lösung der Vanadinsäure oder der vanadinsauren Salze einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem Schwefelammonium mit kirschroter Farbe löslich ist. Durch Neutralisation mit Salzsäure wird braunes Schwefelvanadin wieder abgeschieden. Gerbsäure fällt die neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen der vanadinsauren Salze blauschwarz. Zink ruft in der salzsauren Lösung der Vanadate eine Blaufärbung hervor.

Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Salzes mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Äther, so nimmt letzterer eine dunkelrote Färbung an (noch in einer Verdünnung von 1 : 40000).

In der Borax- und in der Phosphorsalzperle löst sich die Vanadinsäure und die Oxyde des Vanadins in der äußeren, oxydierenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der inneren, reduzierenden Flamme färbt sich die Perle in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün (ähnlich der Chromoxydperle).

Zum Nachweis des Vanadins im Brauneisenstein, Eisenschlacken usw. schmelze man diese Materialien (in nicht zu kleiner Menge) im fein gepulverten Zustande mit Soda und Salpeter, ziehe die Schmelze mit wenig Wasser aus und weise in dieser ev. gelb gefärbten Lösung das Vanadin durch obige Reaktionen nach.

Die Vanadinverbindungen, namentlich das Ammoniummetavanadat: $NH^4.VO^3$, haben eine Anwendung in der Photographie und zur Darstellung von Anilinschwarz gefunden. Zur Darstellung des Ammoniummetavanadats werden die gepulverten Vanadinerze mit ein Drittel Salpeter geglüht, die Masse mit Wasser ausgezogen, die hierdurch erzielte Lösung filtriert, mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft und mit Salmiak vollständig gesättigt. Das ausgeschiedene Ammoniummetavanadat wird mit gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen und aus ammoniakhaltigem, heißem Wasser umkristallisiert. Weißes, kristallinisches Pulver.

Tantal, Ta. Niob, Nb.

Atomgewicht Ta: 183 *(181,6 H = 1)*; Nb: 94 *(93,3 H = 1)*. Drei- und fünfwertig.

Das Tantal ist im Jahre 1801 von Hatchett in dem Columbit von Massachusetts unter dem Namen Columbium entdeckt worden. Eckeberg fand im Jahre 1802 das gleiche Element im Yttrotantalit und bezeichnete dasselbe als Tantal. Die Identität von Columbium und Tantal ist durch Wollaston im Jahre 1809 nachgewiesen worden.

Das Niob wurde von H. Rose im Jahre 1845 im Columbit von Bodenmais in Bayern aufgefunden. Das von H. Rose neben Niob aufgefundene Pelop hat sich später als identisch mit Niob erwiesen.

Das Tantal und das Niob finden sich meist nebeneinander in Gestalt von tantalsauren und niobsauren Salzen in einigen seltenen Mineralien. Jene Salze sind z. B. enthalten im Tantalit, im Yttrotantalit, im Niobit, im Fergusonit, im Euxenit, im Pyrochlor, im Äschynit, im Samarskit, in den Columbiten usw.

Die Elemente selbst sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Das Tantalsäureanhydrid: Ta^2O^5, und das Niobsäureanhydrid: Nb^2O^5, sind weiße, nicht schmelzbare, in der Hitze sich gelb färbende Pulver, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind. Schmelzendes Kalihydrat löst dieselben zu Salzen, die in Wasser löslich sind, aus deren Lösungen durch Mineralsäuren Tantal- und Niobsäure ausgeschieden wird.

Übergießt man die Niobsäure mit konzentrierter Salzsäure und fügt etwas Zink zu, so tritt zunächst eine blaue, allmählich braun werdende Färbung ein. Tantalsäure liefert unter diesen Umständen keine oder doch nur eine sehr geringe Blaufärbung. Löst man dagegen festes Tantalchlorid in konzentrierter Schwefelsäure und fügt Wasser und metallisches Zink zu, so resultiert eine blau gefärbte, beim Stehen nicht braun werdende Lösung.

Phosphorsalz löst die Tantalsäure in der inneren und in der äußeren Lötrohrflamme zu einer farblosen Perle auf. Niobsäure erteilt dagegen der

Phosphorsalzperle in der inneren Lötrohrflamme eine blaue bis braune Färbung, welche in der äußeren Lötrohrflamme wieder verschwindet.

Das Tantal findet in der Neuzeit in der Elektrotechnik (Tantal-Glühlampen) Verwendung.

Bor, B.

Atomgewicht 11 *(10,9 H = 1)*. Dreiwertig.

Geschichtliches. Das Bor wurde im reinen Zustande zuerst im Jahre 1807 von Davy dargestellt; im Jahre 1808 isolierten auch Gay-Lussac (1778—1850) und Thénard dasselbe, indem sie Kalium auf Borsäureanhydrid einwirken ließen. Näher untersucht ist das Bor später besonders von Wöhler, St. Claire-Deville und Hampe.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur nicht im freien Zustande vor, sondern stets nur als Borsäure: H^3BO^3, und deren Salze. Die natürlich bei Sasso in Toskana, auf der Insel Volcano usw. vorkommende feste Borsäure führt den Namen Sassolin. Beträchtlichere Mengen derselben entströmen im gelösten Zustande durch überhitzte Wasserdämpfe dem vulkanischen Erdboden Toskanas. Kleinere Mengen Borsäure finden sich ferner im Meerwasser (besonders im Toten Meere) und in einigen Mineralquellen, vermutlich als Magnesiumsalz — Aachen, Wiesbaden, Vichy, Pyrenäen (Schwefelwässer) usw. — Von den Salzen der Borsäure sind die wichtigsten: Tinkal oder natürlicher Borax: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$; Borocalcit: $CaB^4O^7 + 4H^2O$; Pandermit: $Ca^2B^6O^{11} + 3H^2O$, Boronatrocalcit: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$ $(+ 16H^2O)$, (nach Kraut $Na^2O, 2CaO, 5B^2O^3 + 15H^2O$); Boracit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2$; Staßfurtit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2 + H^2O$; Pinnoit: $MgB^2O^4 + 3H^2O$; Datolith: $HCaBSiO^5$. Auch im Turmalin, Axinit und Glimmer kommen geringe Mengen von Borsäure vor. Ob das Kochsalz Spuren von Borsäure enthält, ist zweifelhaft. Im Pflanzenreiche ist die Borsäure nur in sehr kleiner Menge in den meisten Pflanzen, bzw. deren Aschen enthalten, z. B. in dem Hopfen, in den Citronen, Apfelsinen und vielen anderen Früchten (1 kg Asche: 1,5 bis 6,4 g), in der Weinrebe und in den Weinbeeren (daher auch im Wein) usw. In der Milch und in dem Blute ist die Borsäure bisher als normaler Bestandteil nicht aufgefunden worden. 1 Liter Kuhharn enthält jedoch 0,0086 g, 1 Liter Pferdeharn 0,0075 g Borsäure (H. Jay).

Das Bor ist in zwei allotropen Modifikationen bekannt: als amorphes und als kristallisiertes Bor.

I. Amorphes Bor. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von 10 Tln. gepulvertem Borsäureanhydrid: B^2O^3, mit 6 Tln. Natrium unter einer Decke von 4 bis 5 Tln. Kochsalz (Wöhler, St. Claire Deville) oder von Borsäureanhydrid mit Magnesiumpulver (Gattermann, Cl. Winkler) und Behandeln der erkalteten Masse mit Salzsäure. Es ist ein dunkel braungrünes, geruch- und geschmackloses, im frisch bereiteten Zustande etwas in Wasser lösliches Pulver von 2,45 spezif. Gew. Bei Luftabschluß ist es selbst bei Weißglut unschmelzbar. An der Luft erhitzt, verbrennt es dagegen leicht zu Borsäureanhydrid, dem etwas Borstickstoff beigemengt ist. Salpeter-

säure, Königswasser, konzentrierte Schwefelsäure und schmelzendes hydroxyd führen dasselbe in Borsäure über. Das amorphe Bor bes Affinität zum Sauerstoff; infolgedessen wirkt es als Reduktionsm Stickstoff verbindet es sich direkt bei Rotglut zu weißem, amorpl stickstoff: BN. Bei der Hitze der elektrischen Öfen vereinigt amorphe Bor mit Kohlenstoff zu Borcarbid: CB^6, einem St schwarze, glänzende Kristalle von sehr großer Härte und Beständigk

II. Kristallisiertes Bor. Das kristallisierte Bor ist bisher Zustande nicht bekannt. Die gelben oder die mehr oder minder gefärbten oktaedrischen Kristalle, welche man durch Auflösen von Bor in geschmolzenem Aluminium, oder durch Erhitzen von Borsäur mit Aluminium erhält (Wöhler, St. Claire Deville), die frühe stallisiertes Bor gehalten wurden, enthalten neben Bor noch Kohle Aluminium in Verhältnissen, welche nach Hampe der Formel oder $2CB^6 + 3AlB^{12}$ entsprechen. Diese Kristalle haben ein s Gewicht von 2,615. An Glanz und Härte nähern sie sich fast manten. Von Agenzien werden die Borkristalle viel weniger angeg das amorphe Bor. So lassen sich dieselben an der Luft glühen, Veränderung zu erleiden, ebenso ist Salpetersäure, Königswasser lauge, selbst bei längerem Erhitzen, ohne Einwirkung. Schmelzendes hydroxyd führt die Kristalle unter Entwickelung von Wasserstof saures Natrium über.

Das graphitartige Bor, welches man früher als eine drit kation dieses Elementes unterschied, ist eine Verbindung von Bor minium.

Borwasserstoff: BH^3, bildet sich als ein farbloses, un riechendes, mit hellgrüner Flamme brennendes Gas, beim Überg Bormagnesium mit Salzsäure (Jones, Taylor).

Von Halogenverbindungen des Bors sind bekannt trichlorid: BCl^3 (Siedep. 17° C), das Bortribromid: BBr^3 (Sied — farblose Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen von amorphem einem innigen Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle im Cl Bromdampf erhalten werden — das Bortrijodid: BJ^3, welches lose, glänzende, hygroskopische, bei 43° C schmelzende Blättchen b von trockenem Jodwasserstoff über stark erhitztes, amorphes Bor und das Bortrifluorid: BF^3, welches als farbloses Gas durch von Borsäureanhydrid mit Fluorcalcium bis zur Weißglühhitze (Gay Thénard) dargestellt wird. Durch Wasser wird das Bortrifluori säure und Borfluorwasserstoffsäure: HBF^4, zerlegt (Berzeliu tere ist eine einbasische Säure, die nur in Lösung und in ihr bekannt ist.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen de

Das Bor verbindet sich mit Sauerstoff direkt zu:

B^2O^3, Borsäureanhydrid oder Bortrioxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3BO^3, Borsäure,
HBO^2, Metaborsäure,
$H^2B^4O^7$, Pyroborsäure.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, B^2O^3, wird als eine glasartig durchsichtige, schmelzbare Masse erhalten durch Erh

Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen. Dasselbe verflüchtigt sich erst bei Weißglut und treibt infolgedessen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. An feuchter Luft und durch Lösen in Wasser verwandelt es sich in Borsäure.

Borsäure: H^3BO^3.

Molekulargewicht: 62 *(61,54 H = 1, 62,024 O = 16).*

(In 100 Tln., H: 4,87, B: 17,75, O: 77,38 oder H^2O: 43,57, B^2O^3: 56,43.)

Syn.: *Acidum boricum, Acidum boracicum, Sal sedativum Hombergii.*

Geschichtliches. Die Borsäure wurde im Jahre 1702 von Homberg, einem Arzte, aus dem Borax abgeschieden, und als Sedativsalz, *Sal sedativum Hombergii*, arzneilich angewendet; Baron erkannte die Borsäure jedoch erst im Jahre 1748 als einen Bestandteil des Borax, indem er letzteren als eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron kennen lehrte. Die fabrikmäßige Darstellung der Borsäure aus den Lagunen Toskanas, in welchen dieselbe 1777 von Höfer entdeckt war, begann Larderel im Jahre 1818.

Fast alle in Europa verbrauchte Borsäure stammt mit Ausnahme verhältnismäßig kleiner, in Staßfurt aus Boracit und Staßfurtit durch Zerlegung mit Salzsäure gewonnener Mengen aus Italien, wo sie in den vulkanischen Gegenden Toskanas, den Liparischen Inseln, namentlich der Insel Vulcano, teils im festen Zustande als Sassolin, teils gelöst in den den Erdspalten entströmenden vulkanischen Dämpfen — Suffioni — und den von diesen gebildeten Sümpfen und Teichen — Lagunen — vorkommt. Auf welche Ursachen das Auftreten dieser Borsäuredämpfe zurückzuführen ist, ist noch zweifelhaft. Bemerkenswert ist, daß die Suffioni Ammoniaksalze und geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, Methan usw. enthalten. Über die in der Natur vorkommende Borsäure, sowie deren Salze s. S. 461.

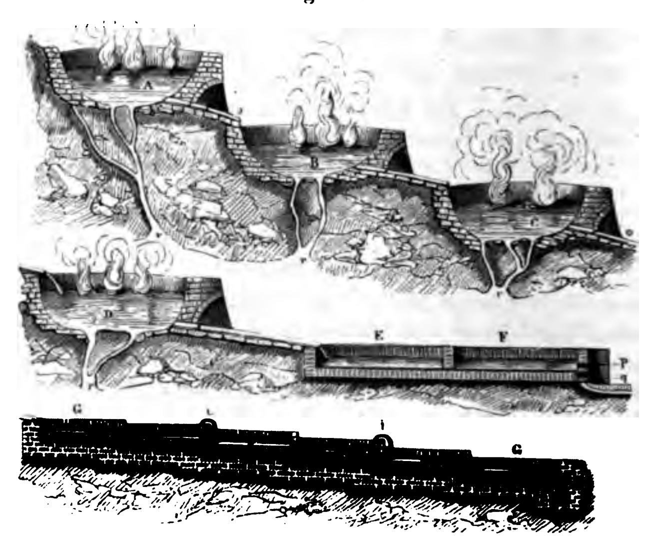
Die Gewinnung der Borsäure geschieht in der Weise, daß man die Suffioni, welche an verschiedenen Orten der toskanischen Maremmen (Castelnuovo, Sasso, Monterotondo, Larderello, Travale, Lustignano usw.) dem Erdboden teils freiwillig, teils aus Bohrlöchern 90 bis 120° C heiß entströmen, mit Mauerwerk umgibt (Fig. 128), dieses mit Wasser der Lagunen füllt und die borsäurehaltigen Dämpfe hindurchstreichen läßt, bis keine Borsäure mehr von dem Wasser aufgenommen wird. Das Wasser enthält dann etwa 2 Proz. Borsäure und wird nun, nachdem es sich durch Absetzen (in den Bassins *E* und *F*) geklärt hat, in flachen, langen Bleipfannen (*G*, *G*), welche durch die Suffioni erwärmt werden, in dünner Schicht bei mäßiger Wärme abgedampft. Die so erzeugte rohe Borsäure, welche noch bis zu 25 Proz. Verunreinigungen enthält, wird durch Umkristallisation aus heißem Wasser gereinigt. Im reineren Zustande erhält man die Borsäure durch Zersetzung einer heiß gesättigten Boraxlösung (1 : 2), oder von natürlich vorkommendem Tinkal und Borocalcit mit Salzsäure oder Salpetersäure und Umkristallisieren der sich beim Erkalten ausscheidenden Säure:

$$\underset{\text{Borax}}{[Na^2B^4O^7 + 10H^2O]} + 2HCl = 4H^3BO^3 + 5H^2O + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2NaCl}$$

Eigenschaften. Die Borsäure kristallisiert in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden, schrumpfend-süßlich schmeckenden Schuppen, welche in 26 Tln. Wasser von 15° und 3 Tln. von 100°

löslich sind. Auch in Alkohol ist sie reichlich (1 : 15) löslich, ebenso in Glycerin (1 : 4), wenig dagegen in Äther (100 g wasserfreier Äther lösen nach Partheil bei 25° 0,00775 g H^3BO^3, 100 g mit Wasser gesättigter Äther lösen 0,239 g H^3BO^3). Das spezifische Gewicht der-


Fig. 128.



selben beträgt 1,4347. Die Borsäure ist eine schwache Säure; ihre Lösungen röten Lackmuspapier, färben aber eingetauchtes Curcumapapier, selbst bei Gegenwart von freier Salzsäure, nach dem Trocknen, rotbraun. Durch Zusatz von Glycerin oder Mannit wird die saure Reaktion der Borsäure verstärkt (vgl. S. 42 u. 467). Kocht man die wässerige Lösung der Borsäure, so verflüchtigt sich ein Teil derselben mit den Wasserdämpfen. Noch reichlichere Mengen von Borsäure verflüchtigen sich mit Alkoholdämpfen. Bringt man die Borsäure direkt oder nach dem Befeuchten mit Glycerin mittels eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme, so bewirkt sie eine Grünfärbung derselben. Letztere tritt noch mehr hervor beim Anzünden einer alkoholischen Lösung der Säure.

Saures Natriumcarbonat und Natriumthiosulfat werden in wässeriger Lösung durch Borsäure nicht zersetzt. Rauchende Schwefelsäure löst Borsäure in großer Menge unter Bildung der kristallisierbaren Verbindung $2(BO)HSO^4 + SO^3$. Wird Borsäure mit einem Überschuß von konzentrierter Phosphorsäure eingedampft und der trockene Rückstand mit Wasser behandelt, so resultiert eine erdige, in Wasser unlösliche, unschmelzbare Masse BPO^4 oder $O{=}P{-}O{-}B{=}O$ (mit einem O-Brückenatom zwischen P und B: $\diagdown O \diagup$); zur quantitativen Bestimmung der Borsäure empfohlen. Wird 1 Tl. Borsäure in 6 Tln. Essigsäureanhydrid bei 60° gelöst, so scheiden sich beim Erkalten farblose, bei 121° schmelzende Nadeln von Bor-Essigsäureanhydrid: $B(O.C^2H^3O)^3$, aus (Pictet).

Die Borsäure ist eine dreibasische Säure, $B(OH)^3$, deren Salze **Borate** genannt werden. Dieselben haben teilweise eine komplizierte Zusammensetzung, indem sie sich nicht von der Orthoborsäure: $B(OH)^3$, sondern von den anhydrischen Formen derselben ableiten. Die Alkaliverbindungen sind in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich, die übrigen Salze sind nur schwer, aber nicht unlöslich.

Erhitzt man die Borsäure auf 100 bis 105°, so verliert sie 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in die pulverförmige, einbasische Metaborsäure: $HBO^2 = BO.OH$. Pyroborsäure oder Tetraborsäure: $H^2B^4O^7$, bildet sich als eine spröde, glasartige Masse, wenn man Borsäure längere Zeit auf 140 bis 160° erhitzt:

$$4 H^3BO^3 = 5 H^2O + H^2B^4O^7.$$

Bei Rotglut wird Borsäureanhydrid: B^2O^3, gebildet.

Anwendung. Die Borsäure dient in beschränktem Maße zu arzneilichen Zwecken, sowie zur Konservierung von Nahrungsmitteln; im Deutschen Reiche durch Gesetz vom 18. Febr. 1902 verboten. Als Konservesalz dient eine Mischung von 5 Tln. Chlornatrium, 3 Tln. Kaliumnitrat und 2 Tln. Borsäure; als Glacialin ein Gemisch aus 18 Tln. Borsäure, 9 Tln. Borax, 9 Tln. Zucker und 6 Tln. Glycerin. Auch eine Lösung von Borsäure und Wasserstoffsuperoxyd dient demgleichen Zwecke.

Der Nachweis der Borsäure im freien, wie im gebundenen Zustande geschieht dadurch, daß man die gepulverte Substanz mit etwas konzentrierter Schwefelsäure anrührt oder sie damit gelinde erwärmt. Fügt man alsdann Alkohol zu und zündet denselben an, so zeigt sich beim Umrühren der Mischung eine grüne Färbung der Flamme, welche bei Anwesenheit von nur kleinen Mengen Borsäure, namentlich erst kurz vor dem Erlöschen, hervortritt. Kupfersalze sind vor der Prüfung auf Borsäure durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Auch durch Eintauchen eines Streifens Curcumapapier[1]) in die etwa 10 Proz. HCl enthaltende Auflösung des zu untersuchenden Salzes und Trocknen des Papieres läßt sich die Borsäure noch in einer Menge von 0,01 Proz. durch die auftretende Rotbraunfärbung, die beim Anfeuchten mit Wasser nicht verschwindet, erkennen. Befeuchtet man das durch die Borsäure gebräunte Curcumapapier nach dem vollständigen Trocknen mit Salmiakgeist, so färbt sich dasselbe grünschwarz. Ammoniak allein färbt Curcumapapier nur braun.

Verdampft man die salzsäurehaltige Borsäurelösung nach Zusatz von etwas Oxalsäure und einigen Tropfen Curcumatinktur im Wasserbade zur Trockne, so ist der Rückstand schön rot gefärbt. Alkohol und Äther lösen den gebildeten Farbstoff mit schön roter Farbe (Cassal, Gerrans). Ammoniakflüssigkeit färbt den Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges blau.

Prüfung der Borsäure. Die gute Beschaffenheit der Borsäure ergibt sich zunächst durch die rein weiße Farbe und die vollständige Löslichkeit derselben in Wasser (1 : 26 bei 15°) und in Alkohol (1 : 15) — Abwesenheit von borsauren und anderen Salzen —. Die wässerige Lösung der Borsäure (1 : 50) werde ferner weder durch Silbernitratlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbaryumlösung — Schwefelsäure —, noch durch

[1]) Filtrierpapier, welches mit einer Lösung von Curcumin in absolutem Alkohol (1 : 2000) imprägniert und im Dunkeln getrocknet ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — Metalle —, noch durch Kaliumoxalat — Calciumsalze —, noch nach Zusatz von Ammoniak durch Natriumphosphat — Magnesiumverbindungen — getrübt. Ebensowenig erleide die Lösung der Borsäure durch Zusatz von Ferrocyankalium eine Blaufärbung — Eisen —. Da käufliche, gepulverte Borsäure bisweilen metallisches Eisen enthält, so löse man letztere zur Prüfung auf Eisen unter Zusatz von Salzsäure und etwas Chlorwasser.

Mischt man die wässerige Lösung der Borsäure mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure und überschichtet alsdann die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich selbst bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar — Salpetersäure —.

Zum Nachweis der Borsäure in der Milch verdampfe man 50 bis 100 ccm davon, nachdem zuvor mit Kalkwasser alkalisch gemacht ist, zur Trockne, äschere den Verdampfungsrückstand ein, ziehe die Asche mit möglichst wenig Salzsäure aus und verdampfe den filtrierten Auszug bei mäßiger Wärme zur Trockne. Hierauf befeuchte man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, füge etwas Curcumatinktur zu und trockne das Gemisch abermals im Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Borsäure nimmt alsdann der Verdampfungsrückstand eine zinnoberrote bis kirschrote Färbung an (Meissl).

Der Nachweis der Borsäure in der Milch kann einfacher auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 10 ccm davon mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, bis zur Koagulation erwärmt und nach dem Erkalten durch ein angefeuchtetes Filter filtriert. Taucht man hierauf einen Streifen Curcumapapier (Filtrierpapier, s. S. 465) in diese Flüssigkeit und trocknet denselben bei mäßiger Wärme, so erscheint der imprägnierte Teil desselben rotbraun gefärbt. Durch erneutes Eintauchen und abermaliges Trocknen wird die Färbung noch verstärkt. Zur Kontrolle prüfe man borsäurefreie Milch in der gleichen Weise. Die rotbraune Färbung geht beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit in Grünschwarz über.

Zum Nachweis der Borsäure in Fleisch, Wurst usw. digeriere man 10 bis 20 g davon in möglichst zerkleinertem Zustande mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, presse die breiartige Masse durch ein Stück Leinwand, filtriere durch ein kleines angefeuchtetes Filter und prüfe mit Curcumapapier, wie oben (Milch) angegeben ist.

Fett, Butter, Margarine sind zur Prüfung auf Borsäure mit salzsäurehaltigem Wasser gleichmäßig zu vermischen und dann zu schmelzen. Das sich absetzende Wasser ist alsdann mit Curcumapapier, wie oben angegeben ist, auf Borsäure zu prüfen.

Fruchtsäfte, Zitronensaft, Bier, Wein usw. sind zur Prüfung auf Borsäure in einer Menge von 100 ccm mit Soda alkalisch zu machen, dann einzudampfen und ist der Rückstand hierauf möglichst zu veraschen. Der Auszug der Asche mit salzsäurehaltigem Wasser ist alsdann mit Curcumapapier auf Borsäure zu prüfen (s. oben). Hierbei ist jedoch zu beachten, daß Spuren von Borsäure auch in vielen Pflanzenaschen normal vorkommen (s. S. 463). Nötigenfalls prüfe man die gleiche Menge notorisch reinen Materials unter den gleichen Bedingungen.

Löst man in den salzsäurehaltigen Flüssigkeiten etwas Oxalsäure auf und prüft dann mit Curcumapapier, so wird die Färbung desselben, bei Gegenwart von Borsäure, beim Trocknen verstärkt; die Färbung ist dann meist eine schön rote (vgl. S. 465), die durch Ammoniak in Blaugrün übergeht.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure in Nahrungs- und Genußmitteln, Mineralien usw. ist insofern schwierig, als es kein vollständiges Fällungsmittel für diese Säure gibt. Die Bestimmung erfolgt in Mineralien usw. indirekt, indem man die übrigen Bestandteile derselben quantitativ ermittelt und das im Prozentgehalt Fehlende als Borsäure in Rechnung bringt, oder direkt, indem man die Borsäure in Borfluorkalium: KBF^4, oder in Borphosphat: BPO^4, überführt. Aus Nahrungsmitteln usw. isoliert man die Borsäure am einfachsten als solche durch Perforation mit Äther, vgl. A. Partheil, Archiv der Pharmazie 1904, S. 478. Als Perforator kann hierzu der im II. organ. Teil (Alkaloide) beschriebene Apparat dienen. Eine annähernde Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln kann nach A. Hebebrand unter Anwendung von Curcumin auf kolorimetrischem Wege erfolgen, vgl. Apothekerzeitung 1902, S. 843.

Maßanalytische Bestimmung der Borsäure. Fügt man zu einer wässerigen, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzten Borsäurelösung Normal-Kalilauge, so tritt eine Rosafärbung ein, ehe auf 1 Mol. H^3BO^3 1 Mol. KOH verbraucht ist, da das gebildete Kaliummetaborat: KBO^2, stark hydrolytisch dissoziiert wird. Setzt man der Lösung dagegen eine genügende Menge Glycerin zu, so wird die Hydrolyse infolge der Bildung der stärkeren Glycerinborsäure zurückgedrängt, so daß ein scharfer Farbenumschlag eintritt (Jörgensen). Zu diesem Zwecke füge man der zu titrierenden Borsäurelösung auf 0,5 g H^3BO^3 etwa 30 ccm neutralen, reinen Glycerins zu und titriere (Phenolphtaleïn als Indikator) mit Normal-Kalilauge bis zum Eintritt der Rosafärbung. Hierauf setze man abermals 10 ccm Glycerin zu und beobachte, ob hierdurch Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Sollte letzteres der Fall sein, so füge man von der Normal-Kalilauge tropfenweise bis zum Wiedereintritt der Rosafärbung zu. Alsdann setze man von neuem 10 ccm Glycerin zu und beobachte, ob nun die Rosafärbung bestehen bleibt. Diese Operationen sind nötigenfalls so oft zu wiederholen, bis ein scharfer Farbenumschlag eintritt, ohne daß ein weiterer Glycerinzusatz die Rosafärbung zum Verschwinden bringt. Unter diesen Bedingungen entspricht 1 ccm Normal-Kalilauge (= 0,0561 g KOH) 0,062 g H^3BO^3:

$$H^3BO^3 + KOH = KBO^2 + 2H^2O.$$

Zur Bestimmung der Borsäure in den Verbandwatten erwärme man 5 g des zerschnittenen Materials in einem 250 ccm-Kolben mit 200 ccm eines Gemisches aus 1 Tl. Glycerin und 19 Tln. Wasser und fülle nach dem Erkalten mit derselben Glycerinlösung zur Marke auf. 50 ccm der klaren Flüssigkeit sind hierauf, unter Zusatz von Glycerin, wie oben angegeben, mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu titrieren (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,0062 g H^3BO^3).

Überborsäure: HBO^3 oder H^3BO^4, ist nur in ihren Salzen, den Perboraten, bekannt. Letztere entstehen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Borate (Tanatar).

Schwefelbor: B^2S^3, welches durch Erhitzen von amorphem Bor im Schwefeldampf (Berzelius) oder in trockenem Schwefelwasserstoff (Wöhler) entsteht, bildet eine amorphe, weiße, glasartige Masse, die durch Wasser unter heftiger Reaktion in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Borstickstoff: BN, entsteht als ein weißes, amorphes Pulver, wenn amorphes Bor in einer Atmosphäre von Stickstoff zur Weißglut erhitzt wird. Auch durch Glühen eines Gemisches von Borax und Salmiak und Ausziehen der restierenden Masse mit salzsäurehaltigem Wasser und darauf mit heißem Wasser läßt sich Borstickstoff darstellen (Wöhler).

Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Die beiden, dieser Gruppe angehörigen Elemente, der Kohlenstoff und das Silicium, sind vierwertig. Die von dem Kohlenstoff sich ableitenden Verbindungen sind in so großer Zahl und in so außerordentlicher Mannigfaltigkeit bekannt, daß man ihre Betrachtung zum Gegenstande eines besonderen Teiles der allgemeinen Chemie, der sogenannten organischen Chemie (s. II. organischer Teil), gemacht hat. Es sollen daher in diesem Abschnitte nur der Kohlenstoff selbst und einige seiner einfachsten Verbindungen, welche gewöhnlich neben denen des Siliciums abgehandelt zu werden pflegen, eine Besprechung finden.

Kohlenstoff, C.

Atomgewicht 12 *(11,91 H = 1)*. Vierwertig.

Geschichtliches. Obschon die Kohle bereits seit den ältesten Zeiten bekannt ist, ist doch erst durch die Untersuchungen von Lavoisier festgestellt worden, daß das Element Kohlenstoff (*Carbone* oder *Carbonium*, abgeleitet von *Carbo*, Kohle) einen wesentlichen Bestandteil derselben bildet. Lavoisier wies ferner nach, daß das Kohlensäureanhydrid eine Verbindung dieses Elementes mit Sauerstoff ist, und erkannte weiter aus dieser Tatsache den Diamanten, da dieser bei der Verbrennung Kohlensäureanhydrid liefert, als reinen Kohlenstoff (1778).

Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich im freien Zustande nur selten als Diamant und als Graphit in der Natur, dagegen in großer Verbreitung in Verbindung mit anderen Elementen. So findet er sich gebunden an Wasserstoff in den Erdölen (naturellem Petroleum); gebunden an Sauerstoff als Kohlensäureanhydrid; an Sauerstoff und Metalle in den natürlichen Carbonaten; an Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den naturellen organischen Stoffen und der durch Zersetzung derselben erzeugten Kohle.

Der Kohlenstoff ist in drei allotropen Modifikationen, dem Diamant, dem Graphit und dem amorphen Kohlenstoff, bekannt, welche trotz der Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften darin übereinstimmen, daß sie unschmelzbar sind, sich erst gegen 3500° C im elektrischen Flammenbogen etwas verflüchtigen und sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbinden. Von diesen drei Modifikationen des Kohlenstoffs ist der Graphit die beständigste. Die spezifische Wärme der drei Modifikationen des Kohlenstoffs ist eine sehr geringe; das Molekulargewicht derselben dürfte daher ein hohes sein. Dem Ursprunge nach unterscheidet man mineralischen und organischen Kohlenstoff und von letzterem wieder vegetabilischen und animalischen Kohlenstoff.

I. Mineralischer Kohlenstoff.

a) Diamant. Der Diamant findet sich in Ostindien, auf Borneo, am Ural, in Südafrika (Kimberley), in Brasilien, Kalifornien usw., und zwar entweder im angeschwemmten Lande oder lose im Sande; seltener kommt er auf ursprünglicher Lagerstätte, in Gesteinen, wie im Glimmerschiefer, Itacolumit, Xanthophyllit, vor. Auch einige Eisenmeteoriten, z. B. von Cañon Diablo, enthalten kleine Diamanten. Das gleiche scheint beim Stahl der Fall zu sein. Der Diamant kristallisiert im regulären System; er tritt auf in Oktaedern, Rhombendodekaedern und Hexakisdodekaedern, deren Flächen häufig gekrümmt sind. Der Diamant hat ein spezifisches Gewicht von 3,5 bis 3,55. Er besitzt die größte Härte von allen bekannten Stoffen, sowie bei vollkommener Durchsichtigkeit einen lebhaften Glanz und ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen. Er ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Bei Luftabschluß verändert sich der Diamant selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht; bringt man ihn aber bei Luftabschluß zwischen die Kohlenelektroden einer starken galvanischen Batterie, so verwandelt er sich unter intensiver Lichtentwickelung in eine schwarze koksartige Masse. Beim starken Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff verbrennt er unter starker Lichtentwickelung zu Kohlensäureanhydrid, eine kleine Menge Asche zurücklassend. Säuren greifen denselben nicht an.

Als Carbonado bezeichnet man einen porösen, derben Diamanten, welcher braunschwarze Körner oder Stücke, zuweilen von beträchtlicher Größe, bildet. Der Carbonado-Diamant dient als Einsatz für Maschinen zum Durchbohren von Felsen. Unter Diamantbord oder Bord versteht man Diamanten, die nicht zur Herstellung von Schmucksteinen geeignet sind. Ihr Pulver dient zum Schleifen der reinen Diamanten, ihre Splitter zum Glasschneiden usw.

Künstliche Diamanten. Die Direktive für die künstliche Darstellung des Diamanten gab die Beobachtung des Vorkommens desselben in einigen Eisenmeteoriten (s. oben). Es mußte sich auch hier der Diamant aus einer feurigflüssigen Masse, und zwar durch rasche Abkühlung derselben, abgeschieden haben. Moissan (1893) löste infolgedessen komprimierte Zuckerkohle in 200 g weichem Eisen, welches in einem Tiegel geschmolzen war, auf und kühlte die weißglühende Masse plötzlich durch Wasser so weit ab, daß die äußere Schicht des Eisens zu einer noch dunkelrot glühenden Masse erstarrte, um das Ganze dann vollständig an der Luft erkalten zu lassen. Nach Entfernung des Eisens durch Auflösen in Säuren fand Moissan winzig kleine Kristalle, an denen alle Eigenschaften des Diamanten zu konstatieren waren. Die Bildung des Diamanten, welche unter diesen Bedingungen stattfindet, erklärt sich durch den Umstand, daß hierbei die Kristallisation des Kohlenstoffs unter sehr starkem Druck erfolgt, bedingt durch die starke Ausdehnung, die das in dem äußerlich erstarrten Eisenkerne noch enthaltene flüssige Eisen beim Festwerden erfährt. Die Moissanschen Diamanten sind jedoch noch stark siliciumhaltig.

Nach **Hasslinger** und **Wolf** entstehen Diamanten auch in Silicatschmelzen, und zwar infolge einer intermediären Carbidbildung.

b) **Graphit**, *Graphites, Plumbago*, **Reißblei, Wasserblei.** Der Graphit kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, besonders auf Gängen oder Lagern des Urgebirges, dem Granit oder Gneis; so findet sich derselbe in größerer Menge z. B. bei Passau, in Böhmen, in Mähren, in Cumberland, in Kalifornien, in Grönland, in Sibirien (im Gebirge Batugol, westlich von Irkutsk), auf Ceylon usw. Künstlich läßt sich der Graphit in Gestalt von hexagonalen Tafeln erhalten, und zwar durch Auflösen von amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen und langsames Erkalten der geschmolzenen Masse — **Hohofengraphit** —. Der natürliche Graphit bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende, weiche, stark abfärbende Massen von meist blätterigem Gefüge. Derselbe hat ein spezifisches Gewicht von 1,84 bis 2,25 und ist ein **guter Leiter der Wärme und der Elektrizität.** Konzentrierteste Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4[?] und reiner Schwefelsäure verwandeln, im Verein mit Kaliumchlorat, ihn in eine gelbe, mikrokristallinische, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung — **Graphitsäure**: $C^{11}H^4O^5$ oder $C^{11}H^4O^6$ —. An der Luft oder im reinen Sauerstoff erhitzt, verbrennt der Graphit ebenfalls zu Kohlensäureanhydrid, jedoch schwieriger als der Diamant.

Luzi unterscheidet zwei Modifikationen des Graphits: **eigentlichen Graphit** und **Graphitit**. Während der eigentliche Graphit (z. B. von Ceylon, Norwegen, Canada) im fein gepulverten Zustande nach dem Kochen mit roter, rauchender Salpetersäure oder dem vorsichtigen Erhitzen mit Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure, darauf folgendem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Glühen sich sehr stark aufbläht und sich infolgedessen in ein Haufwerk kleiner, eigentümlicher, moosartiger oder wurmartiger Gebilde verwandelt, zeigt der Graphit (z. B. von Wunsiedel, Grönland, Sibirien) dieses Verhalten nicht. Nach **Weinschenk** sind alle Natur- und Kunstprodukte, die als **Graphit**, **Graphitit** und **Graphitoid** bezeichnet werden, ein und dieselbe Modifikation des Kohlenstoffs.

Der in der Natur vorkommende Graphit enthält stets größere oder geringere Quantitäten von anorganischen Beimengungen (Kalk, Eisenoxyd, Silicate usw.), welche bei dem Verbrennen als Asche zurückbleiben. Um denselben davon zu befreien, schmilzt man ihn im fein geschlämmten Zustande mit einem Gemisch aus Kalium- und Natriumcarbonat, laugt zur Entfernung des gebildeten kieselsauren Alkalis die Schmelze mit Wasser aus und digeriert schließlich den Rückstand mit starker Salzsäure.

Der **gereinigte Graphit**, welcher früher als *Graphites depuratus* eine arzneiliche Anwendung fand, wurde in unvollkommener Weise einfach durch Auskochen des geschlämmten rohen Graphits mit Salzsäure oder durch 24stündige Digestion von 6 Tln. desselben mit einem Gemisch aus 1 Tl. Salzsäure, 1 Tl. Salpetersäure und 8 Tln. Wasser und schließliches Auswaschen des Rückstandes bereitet.

Die Verwendung des Graphits ist eine sehr mannigfaltige. Außer zur Fabrikation von Bleistiften, wozu er sich seiner Weichheit wegen vorzüglich eignet, findet der Graphit Verwendung zur Herstellung von

Schmelztiegeln (Passauer oder Ypser Tiegel), zum Schwärzen der Öfen, zum Polieren des Schießpulvers, sowie als Überzug der in der Galvanoplastik benutzten Wachs- und Gipsmodelle.

II. Organischer, amorpher Kohlenstoff.

Diese dritte Modifikation des Kohlenstoffs ist das Zersetzungsprodukt aller sogenannten organischen Stoffe, welche dieses Element als nie fehlenden Bestandteil enthalten. Werden dieselben bei Luftabschluß erhitzt, so entweichen teils gasförmige, teils flüssige und feste Verbindungen des Kohlenstoffs, während ein Teil des Kohlenstoffs in größerer oder geringerer Reinheit als Rückstand verbleibt. Je nach dem Material, aus welchem der Kohlenstoff abgeschieden wird, und je nach der Art der Ausführung dieser Operation hat der auf obige Weise gewonnene amorphe Kohlenstoff ein verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften. Derselbe ist jedoch nie rein, denn er enthält außer den anorganischen Bestandteilen, welche in dem verkohlten Stoffe vorhanden waren, stets noch wechselnde Mengen von Wasserstoff-, und wenn derselbe aus stickstoffhaltigen Stoffen gewonnen wurde, auch noch von Stickstoffverbindungen.

Um reinen, amorphen Kohlenstoff darzustellen, benutzt man den Ruß, welcher sich aus der Flamme kohlenstoffreicher Stoffe bei unvollkommener Verbrennung absetzt. Zu diesem Behufe wird derselbe zunächst bei Luftabschluß, alsdann in einem trockenen Chlorstrome — um den Wasserstoff zu eliminieren — stark geglüht und schließlich nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Der amorphe Kohlenstoff bildet eine schwarze, undurchsichtige, unschmelzbare Masse, welche in allen Lösungsmitteln, ausgenommen einigen geschmolzenen Metallen (z. B. Eisen), unlöslich ist. Das spezifische Gewicht desselben ist der porösen Beschaffenheit wegen nur schwierig zu bestimmen, jedenfalls ist es aber niedriger als das des Graphits. Ist der amorphe Kohlenstoff nicht einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, so ist er nur ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektrizität. Wird derselbe aber längere Zeit der Weißglut ausgesetzt, wie z. B. die an den Wänden der Leuchtgasretorten unmittelbar ansitzenden Kohlenschichten, so nimmt er eine größere Dichtigkeit an, nähert sich in seinen Eigenschaften mehr dem Graphit und wird infolgedessen auch zu einem Leiter der Wärme und der Elektrizität. An der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, verbrennt der amorphe Kohlenstoff je nach seiner Beschaffenheit leichter oder schwerer unter starker Wärme- und Lichtentwickelung zu Kohlensäureanhydrid. Stets vollzieht sich diese Oxydation jedoch viel leichter als bei dem Diamant und dem Graphit. Fein verteilte Kohle verbrennt bei Gegenwart von genügendem Sauerstoff sogar explosionsartig: Kohlenstaubexplosionen. Holzkohlenpulver, welches mit Watte zu einer Patrone geformt und vor dem Gebrauch mit flüssigem Sauerstoff imprägniert ist, dient daher als Sprengmaterial.

Durch längeres Erhitzen mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Kaliumchlorat oder mit Kaliumpermanganat, wird der amorphe Kohlenstoff zu Verbindungen oxydiert, welche in Wasser löslich sind.

Obschon bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinitätswirkung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zu bemerken ist, so steigert sich dieselbe bei erhöhter Temperatur jedoch derartig, daß der amorphe Kohlenstoff anderen Stoffen den Sauerstoff entzieht und so zu einem kräftigen Reduktionsmittel wird.

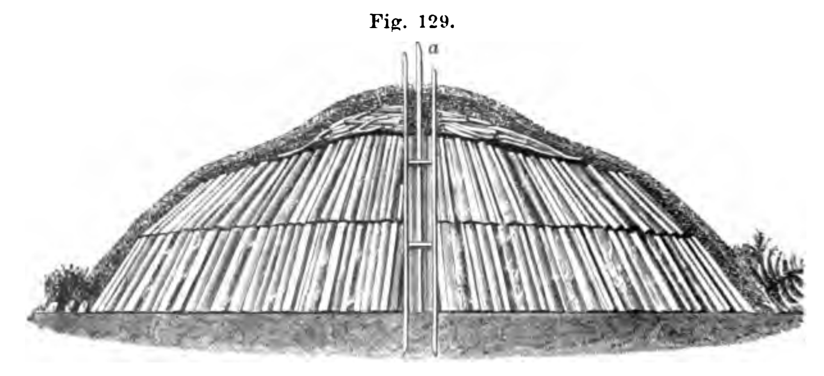
Der amorphe Kohlenstoff hat ferner die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in großer Menge in den Poren aufzunehmen, sie durch Oberflächenenergie zu verdichten, und zwar um so mehr, je poröser derselbe ist, je größer also die Oberfläche ist, welche dem aufzunehmenden Stoffe dargeboten wird. Dasselbe gilt für Riech- und Fäulnisstoffe. Es erklärt sich hierdurch die katalytische Wirkung, welche die Kohle bisweilen ausübt, die desinfizierenden Eigenschaften derselben, sowie ihre Anwendung zur Reinigung und Konservierung des Trinkwassers und anderer Nahrungs- und Genußmittel. Auch aus Lösungen werden verschiedene Stoffe durch die Kohle mehr oder minder vollständig entfernt, so vor allem die Farbstoffe, ferner auch gewisse Alkaloide und Bitterstoffe. Letztere, als Adsorption bezeichnete Eigenschaft kommt besonders der etwas Stickstoff enthaltenden Knochenkohle (s. dort) zu, welche daher eine Anwendung zum Entfärben von Flüssigkeiten findet (Zuckerfabrikation).

Verschiedene Arten der Kohle.

a) Vegetabilische Kohle.

Holzkohle, *Carbo vegetabilis.* Zur Darstellung der Holzkohle werden die zu verkohlenden Hölzer entweder in zylindrischen, eisernen Retorten erhitzt und die dabei entweichenden Produkte der trockenen Destillation —

Fig. 129.



Holzgas, Holzgeist, Holzessig usw. (s. II. organ. Teil) — aufgefangen, oder die Verkohlung geschieht in den sogenannten Meilern, wobei die gebildeten Zersetzungsprodukte, nachdem sie vermöge ihrer Hitze zur Austrocknung und so zur Vorbereitung der übrigen Holzmasse für die Verkohlung gedient

haben, entweichen. Unter einem Meiler versteht man einen aus größeren Holzstücken aufgeschichteten, mehr oder minder halbkugelig geformten Haufen, welcher mit einer Decke von Erde und Kohlenstaub versehen ist. Haben die Holzscheite eine senkrechte Stellung, meist um einen oder mehrere in der Mitte befindliche Pfähle — Quandel —, so bezeichnet man sie als stehende Meiler (Fig. 129); liegen dagegen die Hölzer horizontal, wie z. B. in den süddeutschen und russischen Meilern, so nennt man dieselben liegende Meiler. Nachdem der Meiler unten durch einen bis zum Quandel führenden Gang angezündet worden ist, wird die Verkohlung durch Öffnen und Schließen der in der umgebenden Decke befindlichen Luftlöcher so reguliert, daß sie allmählich von innen nach außen fortschreitet.

Die so bereitete Kohle besitzt noch die Struktur des angewandten Holzes und enthält außer kleinen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff noch die in dem Holze vorhanden gewesenen anorganischen Bestandteile.

Die gute Beschaffenheit einer Holzkohle ergibt sich durch den schwarzen, glänzenden Bruch, den hellen Ton beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande, sowie das Verbrennen ohne Rauch und Flamme. Gute Holzkohle enthält 1,3 bis 2 Proz. Asche, 5 bis 7 Proz. Wasser, 87,5 bis 91 Proz. Kohlenstoff, 1,3 bis 2,5 Proz. Wasserstoff und 4,5 bis 6,5 Proz. Sauerstoff.

Zur Darstellung der Holzkohle für medizinische Zwecke — *Carbo vegetabilis praeparatus* — sind möglichst harzfreie Hölzer, wie Linden-, Pappel- oder Buchenholz, zu verwenden; die betreffende Kohle ist nach dem Ausziehen mit Wasser, Trocknen und nochmaligen Glühen alsdann auf das feinste zu pulvern. Sie bilde ein lockeres, geschmackloses, beim Erhitzen ohne Flamme verglimmendes Pulver, welches an Alkohol nichts abgibt.

Ruß, *Fuligo*. Der Ruß ist ein unreiner, fein verteilter Kohlenstoff, welcher sich aus dem Rauche unvollständig verbrennender, kohlenstoffreicher Stoffe absetzt. Der Kienruß wird durch unvollständige Verbrennung von Fichtenharz, Terpentinöl oder harzreichem Holze gewonnen. Auch Steinkohlenteer, Abfälle der Paraffin- und Petroleumfabrikation usw. finden zur Darstellung von Ruß Verwendung. Der Lampen- oder Ölruß, welchen Öllampen, über denen sich eine Metallwalze dreht, liefern, besitzt feinere Verteilung als der Kienruß. Der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Ruß wird durch Ausglühen bei Luftabschluß gereinigt. Der Ruß dient zur Herstellung von Druckerschwärze, von Malerfarbe, Tusche usw. Als Glanzruß, *Fuligo splendens*, bezeichnet man die in den Kaminen sich ansetzenden blätterigen, glänzendschwarzen Massen, welche sich infolge eines Gehaltes an Kreosot, Phenol usw. durch einen eigentümlichen brenzlichen Geruch und Geschmack auszeichnen. Die daraus durch Ausziehen mit Alkohol bereitete *Tinctura fuliginis* dürfte ihre an sich zweifelhafte Wirksamkeit wohl nur diesen Beimengungen verdanken.

Zu den vegetabilischen Kohlen zählen ferner die in der Natur in mächtigen Lagern sich findenden, als Brennmaterial verwendeten sogenannten natürlichen Kohlen. Dieselben verdanken ihre Entstehung einem Prozesse, welcher dem der trockenen Destillation außerordentlich ähnlich ist, nur daß er viel langsamer verlief und zu seiner Vollendung Jahrhunderte und Jahrtausende bedurfte. Wenn pflanzliche Organismen bei gehindertem Luftzutritt, z. B. in der Tiefe der Erde, verwesen, so erleiden sie allmählich eine ähnliche Veränderung wie beim Erhitzen bei Luftabschluß, d. h. sie geben Wasserstoff und Sauerstoff teils in Gestalt von Wasser, teils an einen Teil des Kohlenstoffs gebunden — als Kohlensäureanhydrid, Kohlenwasserstoffe — ab und werden dadurch an Kohlenstoff relativ reicher. Je nach dem Grade der Verkohlung und der Zersetzung, welche derartige Pflanzen-

stoffe erlitten haben, bezeichnet man die daraus entstandenen Kohlen, unter Zugrundelegung ihres Gehaltes an Kohlenstoff, als Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. Ihr durchschnittlicher Gehalt an Kohlenstoff beträgt im Vergleich zur Holzfaser (Cellulose), berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz:

Cellulose	44,4	Proz. Kohlenstoff
Torf	50 bis 60	" "
Braunkohle	60 " 70	" "
Steinkohle	75 " 90	" "
Anthracit	94	" "

Die Braun- und Steinkohlen enthalten auch geringe Mengen von Schwefel (0,3 bis 1,5 Proz.); die Steinkohlen auch 1 bis 2 Proz. Stickstoff.

Der Wert der natürlichen Kohlen bemißt sich nach ihrem Wassergehalt, ihrem Aschengehalt, dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und dem Gehalt an Schwefel. Zur Ermittelung dieser Anhaltspunkte ist eine größere, fein gepulverte Durchschnittsprobe zu verwenden.

Wassergehalt. 1 bis 2 g des feinen Kohlenpulvers sind bei 100 bis 110° C bis zum konstanten Gewichte zu trocknen. Lufttrockene Steinkohle enthält selten mehr als 2 Proz. Wasser, Braunkohle und Torf enthalten dagegen bis zu 20 Proz. Wasser.

Aschengehalt. 1 bis 1,5 g fein zerriebener Kohle werde im Platintiegel mit etwas Alkohol übergossen, letzterer abgebrannt, um die Masse poröser zu machen, und alsdann der Tiegelinhalt im offenen, schräg gelegten Tiegel bis zur vollständigen Veraschung erhitzt. Die vollständige Verbrennung der letzten Kohlenteilchen wird erreicht, indem man die Masse nach dem Erkalten von neuem mit Alkohol befeuchtet, denselben abbrennt und den Rückstand abermals glüht. Beste wasserfreie Steinkohle enthält 2 bis 5 Proz., mittlere 5 bis 10 Proz., gute wasserfreie Braunkohle 5 bis 10 Proz. Asche.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Kohlen wird durch Verbrennung von 0,4 bis 0,5 g wasserfreien Kohlenpulvers mittels Bleichromat, nötigenfalls mit vorgelegter Kupferspirale, ausgeführt (siehe II. organ. Teil, Elementaranalyse).

Koksprobe. 1 bis 1,5 g der fein gepulverten Kohle werden in einem gewogenen, mit dicht aufliegendem Deckel versehenen Platintiegel auf einem Platindreieck in einer 18 cm hohen Flamme eines Bunsenschen Brenners so lange erhitzt, bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt. Hierauf läßt man erkalten und wägt. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Mündung des Brenners entfernt sein. Die Koksausbeute schwankt zwischen 50 und 90 Proz.; ebenso ist die Beschaffenheit des Koks eine verschiedene: Gaskohle, gesintert und etwas aufgebläht; Schmiedekohlen, stark aufgebläht (F. Muck).

Schwefelgehalt (nach Eschka-Hundeshagen). Man mischt etwa 1 g der fein gepulverten, wasserfreien Kohle in einem Platintiegel durch Umrühren mit einem dünnen Glasstabe mit einem innigen Gemisch aus 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreien Kaliumcarbonats und bedeckt diese Masse mit 0,5 g des gleichen Magnesiagemisches. Den schief liegenden unbedeckten Tiegel erhitzt man schließlich unter zeitweiligem, vorsichtigem Umrühren des Inhaltes mit einem Platindraht derartig, daß nur die untere Hälfte glüht. Die Verbrennung ist beendet, wenn die graue Farbe der Masse nach Verlauf von etwa einer Stunde in Gelb, Rötlich oder Bräunlich übergegangen ist. Der erkaltete Tiegelinhalt ist sodann in bromhaltiger

Salzsäure zu lösen (um gebildetes Sulfid, Sulfit und Hyposulfit in Sulfat zu verwandeln), die bromhaltige Flüssigkeit zu kochen, nach Entfernung des Broms zu filtrieren und im Filtrat die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung zu bestimmen. Aus der Menge des gefundenen Baryumsulfats ist die Menge des Schwefels zu berechnen: $BaSO^4 : S$ = gefundene Menge $BaSO^4 : x$.

Um zu ermitteln, wieviel von dem nach obiger Methode gefundenen Schwefel als Sulfat ($CaSO^4$) in der Kohle vorhanden war, koche man 10 g Kohlenpulver mit verdünnter Salzsäure aus und bestimme im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, oder man koche 10 g Kohlenpulver längere Zeit mit Natriumcarbonatlösung, filtriere und bestimme in dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat die Schwefelsäure.

Der **Stickstoffgehalt** der Kohle wird durch Glühen von 4 bis 5 g zuvor getrockneten Kohlenpulvers mit Natronkalk nach dem Verfahren von **Will-Varrentrapp** oder auch nach dem Verfahren von **Kjeldahl** ermittelt (s. II. organ. Teil).

Zur Bestimmung des **Phosphorgehaltes** der Kohle äschere man 100 g davon ein, extrahiere die Asche mit verdünnter Salpetersäure, bestimme in dem Auszuge die Phosphorsäure mittels Molybdänlösung (siehe S. 368) und rechne die ermittelte Phosphorsäuremenge auf Phosphor um.

Der **Heizwert** der Kohle läßt sich aus den Daten der Elementaranalyse meist nach der **Dulong**schen Formel, bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt, berechnen:

$$W = \frac{34220\ (H - {}^1/_8\, O) + 8100\,.\,C + 2500\,.\,S}{100}.$$

W bedeutet hierbei die Zahl der Kalorien, welche bei der Verbrennung eines Gewichtsteiles des vollkommen trockenen Brennmaterials frei werden; C, H und O bedeuten die bei der Elementaranalyse gefundenen Prozente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; S die Prozente Schwefel (ohne Sulfatschwefel). Der Wärmeeffekt des Kohlenstoffs ist abgerundet = 8100 Kalorien, der des Wasserstoffs = 34220 Kalorien. Der Wert $(H - {}^1/_8\, O)$, d. h. die Prozente Wasserstoff vermindert um $^1/_8$ der Prozente Sauerstoff, ist der sogenannte **disponible Wasserstoff**. Je mehr eine Kohle von letzterem enthält, desto reichere Gasausbeute und um so geringere Koksausbeute wird dieselbe beim Erhitzen liefern. $\frac{W}{637}$ ergibt alsdann den **theoretischen Verdampfungseffekt**, d. h. die Gewichtsmenge Wasser von 0°, die durch einen Gewichtsteil des Brennstoffs in Dampf von 100° verwandelt werden kann. Noch genauer ergibt sich der Heizwert der Kohlen durch direkte Bestimmung im Kalorimeter von **Berthelot**, **Parr** u. A.

Bisweilen wird der Heizwert der Kohlen annähernd auch durch direkte Verdampfungsversuche von Wasser im Dampfkessel ermittelt, indem man das Quantum Wasser bestimmt, welches durch eine größere Menge Kohlen verdampft werden kann.

Das **Kasseler Braun** und die **Kölner Umbra** sind fein verteilte Braunkohlen, die als Malerfarbe Verwendung finden.

Coke, **Koks** oder **Coaks** nennt man die stark durch anorganische Bestandteile verunreinigte Kohle, welche bei der Leuchtgasfabrikation (siehe II. organ. Teil) aus Steinkohle in den Retorten zurückbleibt und in noch größerem Umfange in den **Cokereien** für metallurgische Zwecke direkt dargestellt wird. In den Cokereien werden die durch den Prozeß der trockenen Destillation gebildeten flüchtigen Produkte (Gas, Ammoniakwasser und Stein-

kohlenteer), wenigstens zum Teil, ähnlich wie bei der Leuchtgasfabrikation, aufgefangen. Coke enthält 95 bis 96 Proz. Kohlenstoff, berechnet auf aschefreie Substanz. Als Gaskohle bezeichnet man die an den Wandungen der Gasretorten fest anliegende, fast graphitartige Kohle.

b) Animalische Kohle.

Tierkohle, Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium, *Carbo animalis, Ebur ustum.* Die durch Verkohlung tierischer Substanzen bereitete Kohle unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stickstoff. Sie besitzt ferner infolge der großen Oberflächenentwickelung ein noch stärkeres Adsorptionsvermögen für Farb- und Riechstoffe als jene und findet daher speziell Anwendung zum Entfärben von Flüssigkeiten. Zu ihrer Darstellung werden größtenteils die durch Schwefelkohlenstoff oder durch Auskochen mit Wasser von Fett befreiten Knochen verwendet, indem man dieselben entweder in eisernen Zylindern oder Retorten erhitzt und die dabei entweichenden flüchtigen Produkte auffängt — Tieröl, *Oleum animale foetidum* —, oder indem man die Verkohlung in eisernen, bedeckten Töpfen vornimmt und die Nebenprodukte verbrennen läßt. Die verkohlten Knochen werden durch besondere Maschinen gekörnt, wobei die Erzeugung des als *Ebur ustum* verwendeten pulverigen Abfalls möglichst vermieden wird.

Die getrocknete Knochenkohle enthält durchschnittlich nur 10 Proz. Kohlenstoff, der Rest besteht aus etwa 84 Proz. Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$, einschließlich kleiner Mengen von Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2$, und etwa 6 Proz. Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Gereinigte Tierkohle. Die Reinigung der Tier- oder Knochenkohle beschränkt sich auf eine Entfernung der anorganischen Beimengungen durch längere Digestion mit überschüssiger roher Salzsäure (1 Tl. Knochenkohle, 3 bis 4 Tle. rohe Salzsäure), Auswaschen der hierdurch gelösten Verbindungen mit Wasser und nochmaliges Glühen des getrockneten Rückstandes in einem bedeckten Tiegel.

Fleischkohle, *Carbo carnis.* Die *Pharm. germ., Ed. I,* ließ dieses Präparat durch Rösten von zerkleinertem, fettfreiem Kalbfleisch, dem ungefähr der dritte Teil kleiner Knochen zugesetzt war, bereiten und diese Operation in einem passenden bedeckten Gefäß — hessischen Tiegel oder einer kleinen drehbaren Trommel — so lange fortsetzen, als noch brennbare Dämpfe entwichen. Braunschwarzes, ohne Flamme verglimmendes Pulver von schwach brenzlichem Geruch.

Die Zusammensetzung dieser Kohle ist eine ähnliche wie die der Knochenkohle, nur dürfte sie etwas reicher an Kohlenstoff und Stickstoff sein als jene. Dasselbe gilt von der als Entfärbungsmittel benutzten Blutkohle, sowie von der früher bereiteten Schwalbenkohle, *Hirundines ustae,* Maulwurfskohle, *Talpae ustae* usw.

Schwammkohle, *Carbo spongiae.* Diese durch Röstung von Meeresschwamm in einer der Fleischkohle entsprechenden Weise bereitete Kohle ist reich an Kieselsäure und Calciumcarbonat, sie enthält ferner kleine Mengen von Jodnatrium, Schwefelcalcium und Rhodannatrium.

Erkennung. Die Kohle ist leicht zu erkennen an der schwarzen Farbe, der Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, der Beständigkeit beim Erhitzen ohne Luftzutritt und dem Verglimmen zu Kohlensäureanhydrid, wenn sie bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt wird. Erhitzt man dieselbe in einem Reagenzglase mit konzentrierter

Schwefelsäure bis zum schwachen Sieden und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in ein Reagenzglas, dessen Innenwand mit Barytwasser oder mit einem klaren Gemisch von Chlorbaryumlösung und konzentrierter Ammoniakflüssigkeit stark benetzt ist, so entsteht ein weißer, in verdünnter Essigsäure löslicher Niederschlag von Baryumcarbonat:

$$C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2SO^2 + 2H^2O$$
$$CO^2 + BaCl^2 + 2NH^4.OH = BaCO^3 + 2NH^4Cl + H^2O.$$

Graphit und Diamant erkennt man in gleicher Weise, nur muß der Schwefelsäure etwas Kaliumdichromat beigemischt werden. Über die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs siehe den II. organischen Teil.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht — Kohlenwasserstoffen —, ebenso wie von seinen Halogenverbindungen und sonstigen Abkömmlingen wird in dem II. organischen Teile die Rede sein.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff liefert mit dem Sauerstoff zwei gasförmige Verbindungen:

CO: Kohlenoxyd oder Kohlenstoffmonoxyd,
CO^2: Kohlensäureanhydrid oder Kohlenstoffdioxyd.

Kohlenoxyd: CO.

Molekulargewicht: 28 (*27,79 H = 1*).
(In 100 Tln., C: 42,86; O: 57,14.)

Das früher mit dem Wasserstoff und mit den Kohlenwasserstoffen verwechselte Kohlenoxyd ist zuerst von Lassone (1776) durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle dargestellt, jedoch in seiner chemischen Natur erst von Cruikshank (1800) erkannt worden. Dasselbe findet sich im Leuchtgase, in den Hochofengasen, im Pulverdampf, im Wassergase (s. S. 122) usw.

Darstellung. Das Kohlenoxyd bildet sich stets da, wo Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanzen bei unzureichendem Sauerstoff oder bei einem großen Überschuß der Kohle verbrennen. Dasselbe ist als das Produkt der unvollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs, besonders oberhalb gewisser Temperaturgrenzen, zu betrachten. Wird trockene Luft über erhitzte Kohle geleitet, so bildet sich zwischen 400 und 700° C fast nur Kohlensäureanhydrid, von 1000° an dagegen fast ausschließlich Kohlenoxyd. Glühende Kohlen verbrennen daher bei mäßiger Hitze ohne, bei starker Hitze mit Flamme.

Bei dem Übergange des Kohlenstoffs in CO werden 26,3, bei dem Übergange von CO in CO^2 68 Kalorien abgegeben. Diese thermischen Verhältnisse des Kohlenstoffs werden im Generatorgasofen von Siemens nutzbar gemacht, indem die Verbrennung von Kohle oder Koks derartig erfolgt, daß zunächst CO entsteht, welches dann mit erneuter, vorgewärmter Luft zu CO^2 verbrannt wird.

Das zum Betrieb von Motoren verwendete Sauggas enthält 25 Proz. CO, 11 Proz. H, 59 Proz. N, sowie 5 Proz. CH^4 und CO^2.

In reinem Zustande kann das Kohlenoxyd dargestellt werden durch Überleiten von Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen, oder über erhitzten Zinkstaub (Zn):

$$CO^2 + C = 2\,CO$$
$$CO^2 + Zn = ZnO + CO,$$

durch Erhitzen vieler Metalloxyde oder kohlensaurer Salze mit Kohle, z. B.:

$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$CaCO^3 + C = CaO + 2\,CO,$$

sowie durch Erhitzen vieler organischer Verbindungen mit Schwefelsäure. Um das Kohlenoxyd in reinem Zustande darzustellen, bedient man sich meistens der Oxalsäure: $H^2C^2O^4$, oder ihrer Salze, welche beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt (Dumas, 1880—1884):

$$H^2C^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O.$$

Das neben Kohlenoxyd gebildete Kohlensäureanhydrid kann leicht mittels Hindurchleitens des entwickelten Gases durch Natronlauge entfernt werden.

Reines Kohlenoxyd bildet sich unmittelbar beim Erhitzen von Ameisensäure: H^2CO^2, und deren Salzen mit konzentrierter Schwefelsäure (Doebereiner, 1780—1849):

$$H^2CO^2 = CO + H^2O.$$

Auch durch Erhitzen von 1 Tl. gepulvertem gelbem Blutlaugensalze mit 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (Fownes), sowie eines innigen Gemisches aus 20 g Zinkstaub: Zn, und 30 g Calciumcarbonat: $CaCO^3$ — Schwarz — (in einem Verbrennungsrohre auf dem Verbrennungsofen, siehe II. organischen Teil) läßt sich reines Kohlenoxyd gewinnen:

$$CaCO^3 + Zn = ZnO + CaO + CO.$$

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, bei — 141° und einem Druck von 36 Atmosphären sich verflüssigendes Gas, welches mit charakteristischer, blaßblauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid verbrennt. Das flüssige Kohlenoxyd siedet unter dem atmosphärischen Druck bei — 190° C, bei — 211° erstarrt es zu einer schneeartigen Masse. Das gasförmige Kohlenoxyd hat nach Regnault ein spezifisches Gewicht von 0,9674 (Luft = 1) oder 13,9 (H = 1). Auch bei 1200° ist das spezifische Gewicht des Kohlenoxyds noch gleich dem berechneten; bei 1690° ist es dagegen höher, da es hierbei in Kohlenstoff und Kohlensäureanhydrid zerfällt. In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen wird es reichlich von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbiert. Im Sonnenlichte vereinigt es sich direkt mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, Phosgengas: $COCl^2$. Palladiumchlorürlösung wird durch Kohlenoxyd unter Abscheidung von Palladium, Goldchloridlösung unter Abscheidung von Gold, Jodsäure (bei 60 bis 70°) unter Abscheidung von Jod reduziert. Aus schwach ammoniakalischer Silberlösung scheidet Kohlenoxyd langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen Silber aus. Bei Glühhitze werden viele Metalloxyde durch Kohlenoxyd zu Metall reduziert. Über die Verbindung des Kohlenoxyds mit Nickel usw. siehe dort.

Das Kohlenoxyd ist als ein sehr giftiges Gas zu bezeichnen, da schon kleine Mengen ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Proz. in der Luft) bei längerem Einatmen schädlich, ja sogar tödlich auf den Organismus einwirken. Die Unglücksfälle, welche nicht selten durch den Dampf offener Kohlenbecken, die zur Zimmerheizung benutzt wurden, oder durch das zu frühzeitige Schließen der Ofenklappe herbeigeführt werden, sind ebenso wie die durch Einatmen von Leuchtgas veranlaßten, im wesentlichen auf die Wirkung dieses Gases zurückzuführen

Erkennung. Die Anwesenheit von nicht allzu kleinen Mengen von Kohlenoxydgas, welches durch unvollkommene Verbrennung von Kohle gebildet ist, macht sich schon häufig durch den rauchigen Geruch der betreffenden Atmosphäre, sowie durch das Gefühl der Beklemmung beim Atmen, durch Kopfschmerz und Schwindel bemerkbar. Kleine Mengen (bis zu $^1/_4$ Proz.) werden am geeignetsten durch den Spektralapparat ermittelt.

Zu diesem Behufe füllt man eine 5 bis 10 Liter fassende Flasche mit Wasser an und läßt dasselbe in dem Raume, dessen Atmosphäre auf Kohlenoxydgehalt geprüft werden soll, ausfließen. Hierauf bringt man in die Flasche etwa 10 ccm verdünnten, normalen Blutes (1 bis 2 Tle. Blut, 100 Tle. Wasser), verschließt dieselbe und schwenkt 15 bis 20 Minuten lang häufig um. An Stelle dieses Verfahrens kann man auch direkt etwa 10 ccm verdünnten Blutes in eine leere, 5 bis 10 Liter fassende Flasche bringen, alsdann vermittelst eines Blasebalges von der zu prüfenden Luft hineinblasen und das Blut mit der eingeströmten Luft tüchtig durchschütteln. War Kohlenoxyd vorhanden, so wird dasselbe von dem Hämoglobin des Blutes zu Kohlenoxyd-Hämoglobin gebunden. Untersucht man derartiges Blut in einem etwa 1 cm weiten Gläschen mit parallelen Wänden (Parfümgläschen), das man dicht vor den Spalt des Spektralapparates und hinter welches man eine Gas- oder Petroleumlampe bringt, so zeigen sich zwei schwarze Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des gewöhnlichen Blutes entsprechen (siehe II. organischen Teil). Während jedoch normales Blut auf Zusatz einiger Tropfen farbloser Schwefelammoniumlösung (in einem verschlossenen Gefäß) schon nach einigen Minuten nur noch einen Absorptionsstreifen erkennen läßt, welcher zwischen den Stellen, die die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten, liegt, wird das Kohlenoxydblut selbst innerhalb einiger Tage hierdurch nicht verändert, zeigt also noch die beiden Absorptionsstreifen.

Das kohlenoxydhaltige Blut zeigt eine rosa- bis kirschrote Farbe. Fügt man zu demselben das vier- bis fünffache Volum Bleiessig, schüttelt eine Minute lang, so behält es die rote Farbe, wogegen normales Blut sich unter den gleichen Bedingungen schokoladebraun bis braungrün färbt (Rubner). Ähnliche Erscheinungen treten ein, wenn kohlenoxydhaltiges bzw. normales Blut mit dem zweifachen Volum Natronlauge von 1,3 spezif. Gew. versetzt wird (Hoppe-Seyler).

Versetzt man Kohlenoxydblut, nachdem es 1 : 20 mit Wasser verdünnt ist, mit dem gleichen Volum Natronlauge vom spezif. Gew. 1,34, so tritt nach wenigen Augenblicken zunächst eine weißliche Trübung, dann eine hellrote Färbung auf. Beim Stehen dieser Mischung scheiden sich hellrote Flocken aus, die in einer schwach rosa gefärbten Flüssigkeit schwimmen. Normales Blut zeigt unter diesen Bedingungen nur eine schmutzig-bräunliche Färbung (Salkowski).

Vermischt man Kohlenoxydblut mit dem dreifachen Volum wässeriger Tanninlösung (1 : 100) und läßt die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen, so zeigt dasselbe eine karmoisinrote Färbung (Kunkel). Normales Blut nimmt unter diesen Bedingungen eine graue Farbe an.

Nach Gruber und J. v. Fodor läßt sich noch 1 Tl. Kohlenoxyd in 10 000 Tln. Luft durch folgendes Verfahren nachweisen: 10 bis 20 Liter der zu prüfenden Luft werden 15 bis 20 Minuten lang mit 10 ccm mäßig verdünnten Blutes geschüttelt, hierauf das Blut in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt und durch dasselbe ein Luftstrom geleitet, welcher zuvor Palladiumchlorürlösung passiert hat. Die aus dem Blute austretende Luft passiert sodann nacheinander Bleiacetatlösung, verdünnte Schwefelsäure und abermals

verdünnte, neutrale Palladiumchlorürlösung (1 : 500). Die Anwesenheit von Kohlenoxyd macht sich durch Abscheidung von reduziertem Palladium in letzterer Lösung bemerkbar. Das zur Absorption des Kohlenoxyds verwendete Blut ist sogleich nach dem Schütteln mit der zu prüfenden Luft zum Sieden zu erhitzen und das Hindurchleiten von Luft drei bis vier Stunden lang fortzusetzen.

Eine exakte quantitative Bestimmungsmethode des Kohlenoxyds in der Luft fehlt bisher; in den meisten Fällen genügt der qualitative Nachweis. Um dasselbe in der Luft annähernd quantitativ zu bestimmen, saugt man nach J. v. Fodor 10 bis 20 Liter Luft durch verdünntes Blut (1 : 10), welches sich in zwei oder drei miteinander verbundenen Liebigschen Kugelapparaten befindet, bringt dasselbe alsdann in einen kleinen Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Glasröhren gehen, von denen die eine, zur Einleitung von Luft dienende, bis auf den Boden des Kolbens, die andere nur durch den Stopfen hindurchreicht. Der Kolben nebst Inhalt wird hierauf drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und während dieser Zeit unter häufigem Umschütteln ein langsamer Luftstrom, welcher zuvor Palladiumchlorürlösung passiert hat, durch das Blut geleitet. Das entweichende Gas ist zunächst durch einen Kugelapparat mit Bleiacetatlösung und dann durch zwei Kugelapparate mit verdünnter, neutraler Palladiumchlorürlösung oder besser Natrium-Palladiumchlorürlösung zu leiten. Erstere Lösung wird erhalten, indem man das käufliche Palladiumchlorür in Salzsäure löst, die Lösung eindampft, den Rückstand unter wiederholter Befeuchtung mit Wasser bei gelinder Wärme trocknet und endlich mit Wasser extrahiert. Das durch das Kohlenoxyd ausgeschiedene Palladium ist zu sammeln, auszuwaschen, zu glühen und zu wägen. 106,3 Tle. Pd entsprechen 28 Tln. CO.

Nach Gautier läßt sich der Gehalt der Luft an Kohlenoxyd quantitativ ermitteln, indem man 10 bis 20 Liter Luft über gepulverte Jodsäure, welche in dünner, längerer Schicht in einem Glasrohre auf 60 bis 70° erhitzt ist, leitet:

$$5\,CO + 2\,HJO^3 = 5\,CO^2 + H^2O + 2\,J.$$

Die aus dem Glasrohr austretende Luft wird alsdann in abgekühltes Chloroform, welches sich unter einer Schicht Wasser befindet, eingeleitet. Die bei Gegenwart von Kohlenoxyd auftretende Violettfärbung des Chloroforms wird schließlich mit der verglichen, welche die gleiche Chloroformmenge durch Zusatz kleiner, dem Gewicht nach bekannter Jodmengen zeigt.

Nach Gruber wirkt der Gehalt von 0,06 bis 0,07 Proz. Kohlenoxyd in der Luft bereits schädlich, 0,4 bis 0,5 Proz. schon tödlich auf Tiere ein. Der Nachweis des Kohlenoxyds im Blute gelingt noch nach Verlauf von zwei bis drei Wochen nach dem durch Kohlenoxydvergiftung eingetretenen Tode. Leuchtgasvergiftungen charakterisieren sich meist als Kohlenoxydvergiftungen.

Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$ (Kohlenoxychlorid, Carboxylchlorid, Phosgen), wird gebildet, wenn man ein Gemisch gleicher Volume trockenen Kohlenoxyds und Chlors dem Sonnenlichte aussetzt (Davy), oder das Gemisch beider Gase im zerstreuten Tageslichte durch ein mit gekörnter Knochenkohle (Paterno) gefülltes Rohr oder über glühenden Platinschwamm leitet. Auch durch Erwärmen eines Gemisches von 20 Tln. Chloroform, 50 Tln. Kaliumdichromat und 400 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (Emmerling, Lengyell) oder durch Eintropfenlassen von 120 ccm rauchender Schwefelsäure von 80 Proz. SO^3-Gehalt in 100 ccm Vierfach-Chlorkohlenstoff: CCl^4, welcher in einem mit Kugel-Rückflußkühler versehenen Kolben zum Sieden

erhitzt wird (H. Erdmann), läßt sich Chlorkohlenoxyd darstellen. Das Chlorkohlenoxyd ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, welches sich bei niedriger Temperatur zu einer bei + 8° C siedenden Flüssigkeit von 1,432 spezif. Gew. bei 0° verdichtet. Wasser zersetzt das Chlorkohlenoxyd in Chlorwasserstoff und Kohlensäureanhydrid.

Das Chlorkohlenoxyd findet Verwendung in der Teerfarbenindustrie, sowie zur Darstellung der Urethane, des Salols usw.

Kohlenoxybromid: $COBr^2$, resultiert beim zehnstündigen Erhitzen von flüssigem $COCl^2$ mit Bortribromid: BBr^3, auf 150° C; farblose, bei 63 bis 66° siedende Flüssigkeit von 2,48 spezif. Gew. bei 0° (Besson).

Kohlensäureanhydrid: CO^2.

Molekulargewicht: 44 (*43,67 H = 1*).

(In 100 Tln., C: 27,27; O: 72,73.)

Geschichtliches. Erscheinungen, welche auf eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zurückzuführen sind, waren schon im Altertum bekannt, das Gas selbst wurde jedoch erst durch die Untersuchungen von van Helmont (1577 bis 1644) im Anfange des 17. Jahrhunderts als *Gas sylvestre* von anderen Gasen unterschieden. Durch Fr. Hoffmann (1660 bis 1742), welcher das Gas als Bestandteil der Mineralwässer *Spiritus mineralis* nannte, wurde dasselbe als eine schwache Säure bezeichnet. Black (1757) — (1728 bis 1799) — nannte das Kohlensäureanhydrid fixe Luft, indem er zeigte, daß es in den milden Alkalien und alkalischen Erden zum Unterschiede von den ätzenden gebunden, fixiert sei. Bergmann (1774) wies das Vorkommen dieser Luftart in der Atmosphäre nach und gab ihr daher den Namen Luftsäure. Ihre Zusammensetzung und ihre chemische Natur wurden zuerst von Lavoisier ermittelt, ebenso wurde auch von ihm der Name *Acide carbonique*, Kohlensäure, eingeführt.

Vorkommen. Das Kohlensäureanhydrid findet sich in der Natur sowohl im freien, als auch im gebundenen Zustande in großer Verbreitung. Frei kommt dasselbe als Bestandteil der Atmosphäre (1000 Vol. enthalten durchschnittlich 0,3 Vol.), sowie in größerer oder geringerer Menge in allen natürlich vorkommenden Wässern, insbesondere in den als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichneten Mineralwässern, vor. Große Mengen von Kohlensäureanhydrid, welche ihre Entstehung vulkanischer Tätigkeit verdanken, entströmen auch direkt dem Erdboden, so z. B. an verschiedenen Punkten der Rheingegend, in der Hundsgrotte bei Neapel, aus den sogenannten Mofetten Italiens usw.

An basische Oxyde gebunden findet sich das Kohlensäureanhydrid in den natürlich vorkommenden kohlensauren Salzen — Carbonaten —, von denen das Calciumcarbonat: $CaCO^3$, das häufigste und verbreitetste ist. (Kalkspat, Aragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein.) Von den natürlichen Carbonaten finden sich ferner in größerer Menge der Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$; der Magnesit: $MgCO^3$; der Witherit: $BaCO^3$; der Strontianit: $SrCO^3$; der Spateisenstein: $FeCO^3$; der Galmei: $ZnCO^3$.

Bildung. Das in der Atmosphäre befindliche Kohlensäureanhydrid verdankt seine Entstehung mannigfachen Ursachen. Es bildet sich

dasselbe z. B. als das Produkt der Verbrennung des Kohlenstoffs oder der kohlenstoffhaltigen Substanzen an der Luft; es tritt ferner auf bei dem Atmungsprozeß der Menschen und Tiere, sowie bei den Prozessen der Gärung, der Fäulnis und der Verwesung organischer Stoffe.

Darstellung. Die Darstellung des Kohlensäureanhydrids im kleinen geschieht durch Übergießen eines kohlensauren Salzes mit einer verdünnten Säure. Gewöhnlich bedient man sich des Calciumcarbonats — Marmor oder Kreide —, welches in haselnußgroßen Stücken in der Entwickelungsflasche *a* (Fig. 130) mit einer genügenden Menge Wasser übergossen wird, dem man von Zeit zu Zeit durch das Trichterrohr *b* etwas rohe Salzsäure zugibt:

$$\underset{\text{Calciumcarb.}}{CaCO^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl^2}$$

Das entweichende Gas ist vor dem Gebrauch noch durch die etwas Wasser oder, falls das Gas gleichzeitig getrocknet werden soll, etwas konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche *d* zu leiten, um es von Salzsäurespuren zu befreien.



Fig. 130.

Bedarf man eines lange andauernden und leicht zu regulierenden Kohlensäurestromes, so bedient man sich des auf S. 197 beschriebenen Kippschen Apparates.

Im großen bereitet man das Kohlensäureanhydrid durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf gepulverten Magnesit: $MgCO^3$, durch Glühen von Calciumcarbonat (Kalkstein), durch Leiten von Luft über schwach glühenden Koks oder durch Verbrennen von Kohlen. Vielfach bedient man sich auch des naturellen Kohlensäureanhydrids, welches im verflüssigten Zustande in den Handel gebracht wird.

Eigenschaften. Das Kohlensäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein farbloses, nicht brennbares Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Es hat nach Rayleigh ein spezifisches Gewicht von 1,529 (Luft = 1) oder 21,84 (H = 1). 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9712 g.

Unter starkem Druck — bei 0° und 36 Atmosphären, oder bei gewöhnlicher Temperatur und 50 bis 60 Atmosphären Druck — verdichtet sich das Kohlensäureanhydrid zu einer farblosen, leicht beweglichen, mit Wasser kaum mischbaren Flüssigkeit von 0,947 spezif. Gew. bei 0° (Wasser = 1). Oberhalb von 32,5° C läßt sich das Kohlensäureanhydrid nicht mehr verflüssigen (kritischer Punkt, vgl. S. 31). In größerer Menge an der Luft verdunstet, erzeugt das flüssige Kohlen-

säureanhydrid eine Kälte von — 79°, dabei zum Teil zu einer lockeren, schneeartigen Masse erstarrend, die erst bei — 65° wieder schmilzt. Im Dunkeln macht sich bei dieser Operation infolge von Elektrizitätserregung ein schwaches Leuchten bemerkbar. Das flüssige Kohlensäureanhydrid siedet bei — 78° C.

Das Kohlensäureanhydrid vermag weder das Atmen, noch die Verbrennung zu unterhalten, es ersticken daher lebende Wesen und verlöschen brennende Körper in demselben. Schon eine Beimengung von 1 Proz. Kohlensäureanhydrid zur atmosphärischen Luft verursacht bei längerem Einatmen Unbehagen und Störung der Funktionen des Organismus. In schlecht ventilierten Räumen, wo viele Menschen atmen, sammelt sich nicht selten dieses Gas in Mengen von 0,5 bis nahe an 1 Proz. an. Wasser nimmt bei 0° $1^3/_4$ Vol. davon auf, bei 15° ungefähr nur 1 Vol. Vermehrt man den Druck, so nimmt das Absorptionsvermögen des Wassers innerhalb gewisser Grenzen im gleichen Maße zu, so daß bei zwei, drei, vier Atmosphären Druck auch die zwei-, drei-, vierfache Menge des Quantums an Kohlensäureanhydrid in Lösung geht, welches bei gewöhnlichem Luftdruck aufgenommen wird. Derartiges mit Kohlensäureanhydrid übersättigtes Wasser — künstliches und natürliches Mineralwasser — gibt, sobald der Druck aufgehoben oder vermindert wird, den Überschuß an gelöstem Gas unter Schäumen und Perlen wieder ab. Eine solche wässerige Lösung von Kohlensäureanhydrid rötet Lackmuspapier schwach, beim Trocknen des letzteren verschwindet diese Rötung wieder. Absoluter Alkohol löst bei 0° 4,33 Vol. CO^2. Kali- und Natronlauge absorbieren das Kohlensäureanhydrid vollständig unter Bildung kohlensaurer Salze.

Bei 1700° C erleidet das Kohlensäureanhydrid nur in Spuren eine Dissoziation in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Dampfdichte ist daher bei 1700° C noch eine normale. Wird dagegen Kohlensäureanhydrid durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr geleitet, so zerfällt es schon bei 1300° C zum Teil in Kohlenstoff und Sauerstoff. Wasserstoff wirkt bei 900° C noch nicht reduzierend auf Kohlensäureanhydrid ein. Bei längerem Durchschlagen elektrischer Funken wird das Kohlensäureanhydrid zum Teil in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt. Wird der hierdurch frei gemachte Sauerstoff durch Phosphor gebunden, so erfolgt schließlich eine vollständige Überführung in Kohlenoxyd (V. Meyer).

Erkennung. Die Erkennung des Kohlensäureanhydrids geschieht dadurch, daß man dasselbe in klares Kalk- oder Barytwasser leitet, oder daß man die Luft, welche dasselbe enthält, damit schüttelt. Bei Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid entsteht ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat: $CaCO^3$, oder Baryumcarbonat: $BaCO^3$, welcher in einem Überschuß des kohlensäurehaltigen Wassers, ebenso in verdünnten Säuren, im letzteren Falle unter Aufbrausen, löslich ist.

Über die quantitative Bestimmung des freien Kohlensäureanhydrids im Wasser und in der Luft s. S. 167 und S. 315 bis 318.

Kohlensäure und kohlensaure Salze.

Die eigentliche Kohlensäure, das Hydrat des Kohlensäureanhydrids: H^2CO^3, ist im isolierten Zustande nicht bekannt[1]), da sie nach ihrer Bildung sich äußerst leicht in das Anhydrid und in Wasser spaltet. In der wässerigen Lösung des Kohlensäureanhydrids ist jedenfalls die Anwesenheit der Kohlensäure: H^2CO^3, anzunehmen, da nur diese die Fähigkeit besitzen kann, Lackmuslösung zu röten, während dem trockenen Anhydrid diese Eigenschaft abgeht. In ihren Salzen, welche Carbonate genannt werden und sich teilweise durch eine große Beständigkeit auszeichnen, tritt die Kohlensäure als schwache zweibasische Säure auf. Sie zerfällt nur in geringem Umfange in die einwertigen Ionen $H^{\cdot}$ und $[HCO^3]'$; ein weiterer Zerfall des Anions $[HCO^3]'$ in $H^{\cdot}$ und $[CO^3]''$ ist außerordentlich gering. Je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in der Kohlensäure durch Metall ersetzt werden, entstehen saure oder neutrale Salze:

$O = C<^{OH}_{OH}$	$O = C<^{OK}_{OH}$	$O = C<^{OK}_{OK}$
Kohlensäure	Saures Kaliumcarbonat	Neutr. Kaliumcarbonat.

Von den neutralen Carbonaten sind nur die der Alkalimetalle, und zwar mit stark alkalischer Reaktion in Wasser löslich, wogegen die neutralen Carbonate aller übrigen Metalle darin schwer oder unlöslich sind und daher durch Fällung ihrer Salzlösungen durch Alkalicarbonat erzeugt werden können. Von den sauren Carbonaten lösen sich außer denen der Alkalimetalle noch die der alkalischen Erdmetalle, des Magnesiums, des Eisens und des Mangans in Wasser. Diese Lösungen erleiden jedoch schon beim Stehen an der Luft, schneller noch beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Abscheidung von neutralem oder basischem Carbonat eine Zersetzung. Auch die sauren Alkalicarbonate verursachen in Metall- und Erdsalzlösungen, mit Ausnahme von denen des Magnesiums und Calciums, schon in der Kälte, beim Erwärmen auch in letzteren, entsprechende Fällungen. Beim Glühen zeigen sich nur die neutralen Alkalicarbonate — Ammoniumcarbonat ausgenommen —, sowie die des Baryums und Strontiums als feuerbeständig; alle übrigen Carbonate werden hierbei unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zerlegt. Alle Carbonate werden durch Säuren unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, welches unter Aufbrausen entweicht, zersetzt. Bei einigen der natürlich vorkommenden Carbonate — Spateisenstein — tritt jedoch diese Zerlegung erst durch konzentrierte Säuren und besonders erst beim Erwärmen ein. Wird das hierbei entweichende Gas in Kalk- oder Barytwasser geleitet, so verursacht es eine weiße Fällung von Calcium- bzw. Baryumcarbonat.

---

[1]) Kohlensäurehydrate der Formel $H^2CO^3 + 5H^2O$, $H^2CO^3 + 7H^2O$ und $H^2CO^3 + 8H^2O$ sollen als feste, bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständige Massen entstehen, wenn festes Kohlensäureanhydrid mit Wasser bei sehr niedriger Temperatur und starkem Druck zusammengebracht wird (Wroblewski, Hempel).

Dieses Verhalten dient zur Erkennung des Kohlensäureanhydrids im gebundenen Zustande. Soll das abgeschiedene Kohlensäureanhydrid neben Schwefligsäureanhydrid oder neben Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, so ist das zum Nachweis dienende Kalk- oder Barytwasser zuvor mit Ammoniak zu versetzen.

In ihren zusammengesetzten Äthern (siehe II. organ. Teil) tritt die Kohlensäure auch als vierbasische Säure, Orthokohlensäure: $C(OH)^4$, auf.

Die Kohlensäure spielt in dem Haushalte der Natur eine sehr wichtige Rolle. Sie ist es, welche dem Trinkwasser den angenehm erfrischenden Geschmack verleiht, sie ist es ferner, welche bewirkt, daß das Wasser eine Reihe von Substanzen — Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen —, die an und für sich in Wasser unlöslich sind, aufzulösen und sie hierdurch dem pflanzlichen und tierischen Organismus zuzuführen vermag, sie ist es weiter, woraus letztere den zu ihrem Aufbau notwendigen Kohlenstoff entnehmen. Denn der Kohlenstoff wird den chlorophyllhaltigen, nicht schmarotzenden Pflanzen, wenn auch nicht ausschließlich, so doch hauptsächlich dadurch zugeführt, daß die chlorophyllhaltigen Organe Kohlensäureanhydrid aus der Atmosphäre aufnehmen, dieses unter dem Einfluß des Lichtes in seine Bestandteile, Kohlenstoff und Sauerstoff, zerlegen, ersteren dann zum weiteren Aufbau verwenden, letzteren dagegen zum großen Teil wieder ausscheiden. Es ist somit das Verhalten der Pflanzen in bezug auf die Atmosphäre verschieden von dem der Tiere, indem letztere derselben durch die Respiration Sauerstoff entziehen und Kohlensäureanhydrid zuführen. Den Pflanzen ist somit die Erhaltung der unveränderten Zusammensetzung unserer Atmosphäre zu verdanken.

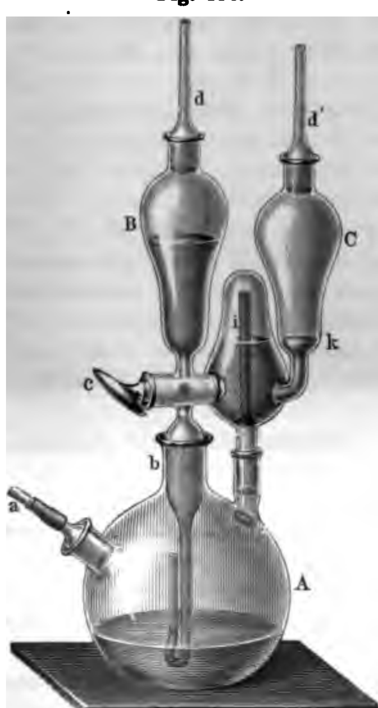
Auch in der Technik und in der Medizin findet die Kohlensäure eine ausgedehnte Verwendung. So wird sie z. B. benutzt zur Entkalkung der Zuckersäfte, zur Darstellung neutraler und saurer Carbonate, zur Bereitung künstlicher Mineralwässer, zur Herstellung moussierender, erfrischender Getränke usw.

Das flüssige Kohlensäureanhydrid, welches jetzt fabrikmäßig, zum Teil aus natürlichem Kohlensäureanhydrid (Brohl) dargestellt wird, dient ebenfalls zur Darstellung künstlicher Mineralwässer, sowie zur Dichtung von Stahlguß, zum vorübergehenden Betriebe der Dampffeuerspritzen und der Bierdruckapparate.

Bestimmung. Um das in einem Carbonat enthaltene Kohlensäureanhydrid quantitativ zu bestimmen, kann man letzteres, nachdem es in einem geeigneten Apparate durch Zusatz einer Säure abgeschieden und alsdann mittels Hindurchleitens durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet worden ist, in einen mit starker Kalilauge gefüllten Kugelapparat eintreten lassen und es zur direkten Wägung bringen. Gewöhnlich pflegt man dasselbe jedoch indirekt, d. h. durch den Gewichtsverlust, welchen die Carbonate erleiden, wenn sie mit einer Säure in geeigneten Apparaten übergossen werden, zu bestimmen. Man wendet hierzu zweckmäßig den von Geißler konstruierten Apparat an (Fig. 131 a. f. S.). Derselbe besteht aus drei Teilen, *A*, *B* und *C*.

Der Teil *C*, welcher leicht abgenommen werden kann, ist in *A* luftdicht eingeschliffen. Die zu analysierende, am geeignetsten durch Differenzwägung ermittelte Substanz (0,3 bis 0,5 g) werde durch den Tubus *a* in das Kölbchen *A* eingetragen und mit wenig Wasser befeuchtet. Hierauf wird *B* mittels einer Pipette mit verdünnter Salpetersäure fast voll gefüllt und dann in *A* eingefügt. Nachdem *C* noch bis zu *k* mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und der Apparat mit einem leinenen Tuche vorsichtig abgewischt ist, wird derselbe genau gewogen. Die Zersetzung des Carbonats wird alsdann in der Weise bewirkt, daß man den Glashahn *c* etwas öffnet und so Salpetersäure aus *B* in *A* fließen läßt. Das Kohlensäureanhydrid entweicht durch *C* und wird durch die darin befindliche Schwefelsäure getrocknet. Ist die Zersetzung beendet, so erwärmt man *A* vorsichtig bis nahe zum Sieden, öffnet den Glashahn *c* und saugt bei *d'* mittels eines Kautschukschlauches getrocknete Luft durch den Apparat, um das Kohlensäureanhydrid vollständig daraus zu entfernen. Man läßt hierauf verschlossen vollständig erkalten und wägt den Apparat wieder. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des Kohlensäureanhydrids: CO^2, welches in der angewendeten Substanz enthalten war.

Fig. 131.



Es sei z. B. angewendet 0,5 g Calciumcarbonat und es habe der Gewichtsverlust 0,22 g betragen, so enthielt dasselbe 44 Proz. CO^2:

$$0{,}5 : 0{,}22 = 100 : x; \quad x = 44.$$

In wasserfreien Carbonaten, auch in wasserfreien Gemengen, welche weder flüchtige Säuren, noch flüchtige Basen enthalten, läßt sich das Kohlensäureanhydrid durch schmelzenden Borax austreiben und aus der hierdurch bewirkten Gewichtsdifferenz bestimmen. Zu diesem Zwecke schmelze man Borax in einem Platintiegel, bis das gebildete Boraxglas bei Rotglut ruhig fließt, lasse dann erkalten und wäge. Hierauf bringe man die wohl getrocknete Substanz in den Tiegel und wäge wieder, um das Gewicht derselben zu ermitteln. Die zu analysierende Substanz muß dem Gewichte nach etwa im Verhältnis von 1 : 4 zum Boraxglas stehen. Alsdann erhitze man bei allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt bis zum Rotglühen, bis der Inhalt des während des Erhitzens zu bedeckenden Tiegels wieder ruhig fließt. Nach dem Erkalten wäge man und erhitze eventuell von neuem, um die Konstanz des Gewichts zu konstatieren. Der Gewichtsverlust ist gleich der vorhanden gewesenen Menge CO^2.

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid: CS^2.

Molekulargewicht 76 (*76,1 O = 16; 75,57 H = 1*).
(In 100 Tln., C: 15,77; S: 84,23.)
Syn.: *Carboneum sulfuratum, Alkohol sulfuris.*

Diese von Lampadius (1796) zuerst dargestellte Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Kohlensäureanhydrid. Der Schwefelkohlenstoff findet sich in geringer Menge im Steinkohlenteer und dem daraus dargestellten Rohbenzol (Vincent, Delachanal). Auch durch die Lebenstätigkeit von *Schizophyllum lobatum* soll Schwefelkohlenstoff gebildet werden (Went). Er wird fabrikmäßig durch Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen gewonnen.

Zu diesem Behufe destilliert man entweder ein Gemisch von Schwefelkies und Kohle, oder man erhitzt in gußeisernen, mit feuerfestem Material ausgefütterten Zylindern Holzkohle bis zum Glühen und trägt durch ein bis auf den Boden des Zylinders reichendes Rohr oder durch Röhren, welche 20 cm vom Boden des Zylinders in letzteren eingesetzt sind, allmählich Schwefel ein. Der Schwefel verdampft und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff, welcher alsdann in geeigneten Kondensationsapparaten aufgefangen wird. Von dem beigemengten Schwefel und Schwefelwasserstoff wird das so gewonnene Rohprodukt durch Rektifikation und durch Leiten der Dämpfe durch Kalkmilch oder nacheinander durch Lösungen von Kalihydrat, von Eisenvitriol und von Kupfersalzen befreit. Um jedoch den Schwefelkohlenstoff von den ihm weiter beigemengten schwefelhaltigen, organischen Verbindungen, welche ihm den unangenehmen Geruch verleihen, zu befreien, schüttelt man ihn mit wasserfreiem Kupfersulfat oder mit etwas metallischem Quecksilber oder mit etwa $^1/_2$ Proz. Quecksilberchlorid und rektifiziert denselben schließlich wiederholt nach Zusatz von 2 Proz. reinen, fetten Öles. Auch durch Schütteln mit starker Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganatlösung läßt sich der Schwefelkohlenstoff reinigen.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 46,25° siedet und bei 15°C ein spezifisches Gewicht von 1,270 hat. Bei — 116°C erstarrt der Schwefelkohlenstoff zu einer festen Masse, die bei — 113°C schmilzt (Wroblewski, Olszewski).

Im reinen Zustande besitzt der Schwefelkohlenstoff einen angenehm ätherischen Geruch. In Wasser ist er wenig löslich (100 Tle. Wasser lösen nach Page bei 15 bis 16°C 0,191 Tle. Schwefelkohlenstoff). In absolutem Alkohol und in Äther ist Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Derselbe ist eine endothermische Verbindung. Sein Dampf ist sehr leicht entzündlich, an der Luft mit blauer Flamme unter starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid verbrennend. Beschleunigt man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch Einblasen eines feuchten Luftstromes oder durch Eintauchen einer Filtrierpapierhülse, so scheidet sich ein Hydrat desselben als eine schneeartige Masse aus, welches jedoch schon bei — 3° wieder zerfällt. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure, ebenso Kaliumpermanganat greifen bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff nicht an.

Mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich derselbe unter Bildung von Sulfocarbonaten oder Thiocarbonaten (Berzelius):

$$\underset{\text{Schwefelkalium}}{K^2S} + CS^2 = \underset{\text{Kaliumsulfocarbonat.}}{K^2CS^3}$$

Die freie Sulfocarbonsäure (Thiokohlensäure, Schwefelkohlensäure) läßt sich daraus durch Salzsäure als ein rotbraunes, leicht zu CS^2 und H^2S zersetzbares Öl abscheiden, sie hat die Formel H^2CS^3 oder $CS{<}^{SH}_{SH}$ (Zeise).

Die Sulfocarbonate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser mit gelber oder gelbbrauner Farbe löslich. Beim Kochen ihrer Lösungen tritt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein:

$$Na^2CS^3 + 3H^2O = Na^2CO^3 + 3H^2S.$$

Die Sulfocarbonate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

Mit Chlor verbindet sich der Schwefelkohlenstoff, namentlich bei Gegenwart von etwas Jod, zu der Verbindung $CSCl^4$ oder $CCl^3.SCl$: Perchlormethylmercaptan, einer rotgelben, stechend riechenden, bei 146 bis 147° C siedenden Flüssigkeit. Durch fein verteiltes Silber oder durch Zinn und Salzsäure wird diese Verbindung in Sulfocarbonylchlorid: $CSCl^2$ (Thiocarbonylchlorid, Thiophosgen), übergeführt, eine rote, stechend riechende, bei 73° C siedende Flüssigkeit von 1,5085 spezif. Gew. bei 15° C (Carius, Rathke).

Setzt man den chemisch reinen, vollkommen farblosen Schwefelkohlenstoff dem Licht aus, so färbt er sich allmählich gelb und nimmt wieder den unangenehmen Geruch der rohen Verbindung an. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlichte scheidet sich aus dem Schwefelkohlenstoff eine geringe Menge rotbrauner Flocken ab, denen die Zusammensetzung eines Einfach-Schwefelkohlenstoffs: $(CS)^n$, zukommen soll (Sidot), gleichzeitig geht freier Schwefel in Lösung. Dieser Einfach-Schwefelkohlenstoff ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Bei 200° zerfällt er in Schwefel und Kohle. Ein Kohlenstoffsulfid CS ist bisher nicht bekannt.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe, z. B. Phosphor, Schwefel, Jod, Öle, Harze, Fette; dieser Eigenschaft verdankt er seine Anwendung zum Ausziehen von Ölen und Fetten aus Samen, sowie zum Entfetten von Wolle und Wollabfällen. Jod wird vom Schwefelkohlenstoff mit so intensiver Farbe gelöst, daß sich schon die geringsten Mengen davon durch eine violettrote Farbe anzeigen — Reaktion auf freies Jod.

Wegen seiner fäulnis- und gärungswidrigen Eigenschaften findet der Schwefelkohlenstoff auch Anwendung zur Konservierung, indem man die betreffenden Gegenstände in einer Atmosphäre aufbewahrt, welche etwas Schwefelkohlenstoffdampf enthält. Bei längerem Einatmen wirkt Schwefelkohlenstoffdampf giftig; das gleiche ist der Fall bei innerlicher Darreichung.

Erkennung. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht der Schwefelkohlenstoff nur langsam über, so daß die späteren Anteile des Destillates denselben noch enthalten. Mischt man eine kleine Menge Schwefelkohlenstoff oder dessen Lösung mit der vier- bis fünffachen

Menge alkoholischen Ammoniaks und erhitzt die Mischung einige Zeit in einem verschlossenen Gefäße im Wasserbade, so bleibt beim Verdampfen derselben ein Rückstand von Schwefelcyanammonium:

$$4\,NH^3 + CS^2 = (NH^4)SCN + (NH^4)^2S$$

Ammoniak — Schwefelcyanammonium — Schwefelammonium.

Löst man alsdann den Verdampfungsrückstand in wenig Wasser auf, fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und schließlich einige Tropfen Salzsäure, so tritt eine rote Färbung von gebildetem Schwefelcyaneisen ein:

$$6\,(NH^4)SCN + Fe^2Cl^6 = Fe^2(SCN)^6 + 6\,NH^4Cl$$

Schwefelcyanammon. — Eisenchlorid — Schwefelcyaneisen — Chlorammonium.

Die durch das gebildete Schwefelcyaneisen bedingte Rotfärbung tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Gemisch mit etwas Äther schüttelt. Nach dem Absetzen lagert sich die Ätherschicht mit blutroter Farbe auf der wässerigen Flüssigkeit ab.

Versetzt man eine Schwefelkohlenstoff enthaltende Flüssigkeit (wässeriges Destillat) mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung, so tritt bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff keine Veränderung ein. Fügt man hierauf (nötigenfalls nach vorherigem Abfiltrieren des durch H^2S abgeschiedenen PbS) Kalilauge im Überschuß zu und erhitzt zum Kochen, so tritt Schwarzfärbung ein.

Über den Nachweis des Schwefelkohlenstoffs durch die Xanthogensäurereaktion oder mittels Triäthylphosphin siehe II. organischen Teil.

Prüfung. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffs ergibt sich zunächst durch den Siedepunkt, das spezifische Gewicht, den Geruch, die Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion. Letztere wird ermittelt durch Schütteln einer Probe mit etwas Wasser, welches zuvor durch einen Tropfen Lackmustinktur schwach violettblau gefärbt ist. Die Farbe der Lackmuslösung werde hierdurch nicht verändert — Abwesenheit von schwefliger Säure oder Schwefelsäure —. Ebensowenig mache sich eine braune Färbung beim Schütteln des zu prüfenden Schwefelkohlenstoffs mit etwas Bleiessig bemerkbar — Schwefelwasserstoff —.

Schüttelt man den Schwefelkohlenstoff (1 bis 2 g) in einem trockenen Gefäß mit einem Tröpfchen reinen metallischen Quecksilbers, so darf letzteres sich nicht mit einer Haut von schwarzem Schwefelquecksilber bekleiden — Anwesenheit von gelöstem Schwefel —.

Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfid: COS. Dieses Gas findet sich in der Natur in verschiedenen schwefelhaltigen Mineralquellen, namentlich Ungarns (Than). Es bildet sich durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd mit Schwefeldampf, wenn beide durch eine rotglühende Röhre geleitet werden, sowie beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid. Dargestellt wird dasselbe am einfachsten durch gelindes Erwärmen von 50 ccm kalt gesättigter, wässeriger Schwefelcyankaliumlösung: CNSK, mit 700 ccm einer Schwefelsäure, die man durch Verdünnung von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure mit 4 Vol. Wasser bereitet hat:

$$CNSK + 2H^2SO^4 + H^2O = COS + KHSO^4 + (NH^4)HSO^4.$$

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, leicht entzündliches, mit bläulicher Flamme brennendes, meist etwas schwefelwasserstoffartig riechendes, giftiges Gas, von dem Wasser ein gleiches Volumen auflöst. Bei 0° verwandelt es sich unter einem Druck von 12,5 Atmosphären in eine Flüssigkeit, die bei raschem Verdunsten in eine schneeartige Masse übergeht. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von H^2S und CO^2. Von wässerigen ätzenden Alkalien wird das Gas leicht absorbiert, indem Schwefelalkalien und Alkalicarbonate gebildet werden. Spezif. Gew. 2,1 (Luft = 1).

Vorgänge in der Flamme kohlenstoffhaltiger Verbindungen.

Die Erscheinung der Verbrennung vollzieht sich zum Teil unter Bildung einer Flamme, zum Teil findet nur ein Erglühen, ein Verglimmen, statt. Mit Flamme verbrennen alle diejenigen Stoffe, welche entweder selbst gasförmig sind, oder welche bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur sich in brennbare Gase verwandeln oder wenigstens gasförmige, brennbare Zersetzungsprodukte liefern. So verbrennen mit Flamme das Leuchtgas, der Phosphor, der Schwefel, das Paraffin, die Fette, das Holz, die Steinkohlen usw. Stoffe, welche dagegen bei ihrer Verbrennung weder selbst gasförmig werden, noch dabei brennbare Gase erzeugen, wie z. B. reine Holzkohle, fein verteiltes Eisen usw., brennen ohne Flamme, zeigen nur ein Erglühen. Jede **Flamme ist somit nichts anderes als ein brennendes Gas.**

Die Flamme kann, je nach der Natur der Verbrennungsprodukte, leuchtend oder nicht leuchtend sein. Die Flamme eines Stoffes wird eine **leuchtende** sein, wenn derselbe als Verbrennungsprodukt einen festen Stoff liefert. Die Teilchen dieses festen Verbrennungsproduktes werden in der Flamme schwebend erhalten, werden dabei durch die in der Flamme obwaltende hohe Temperatur zur Weißglut erhitzt und machen auf diese Weise, indem sie ein intensives Licht ausstrahlen, die Flamme zu einer leuchtenden. Dagegen brennen mit **nicht leuchtender** Flamme alle diejenigen Gase und Dämpfe, welche als Verbrennungsprodukt nur Stoffe von gasförmigem Aggregatzustande liefern. Die Flamme derartiger Stoffe wird aber sofort leuchtend, sobald man feste Stoffe in dieselben hineinbringt und letztere auf diese Weise darin zum Glühen erhitzt. So verbrennt der Phosphor, das Magnesium, das Zink mit blendend leuchtender Flamme, weil die bei der Verbrennung erzeugten Produkte: das Phosphorpentoxyd, das Magnesiumoxyd, das Zinkoxyd, fest sind und infolgedessen durch die hohe Temperatur der Flamme zur Weißglut erhitzt werden können.

Ähnliches gilt von der Flamme des Leuchtgases, sowie der Flamme unserer Kerzen und Lampen. Hier ist es der fein verteilte, zur Weißglut erhitzte Kohlenstoff, welcher infolge der beim Verbrennungsprozeß eintretenden Zersetzung kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe in kohlenstoffärmere und Kohlenstoff — z. B. Äthylen: C^2H^4, in Sumpfgas: CH^4, und Kohlenstoff: C — sich als solcher abscheidet und so das Leuchten der Flamme hervorbringt. Bringt man daher in derartige Flammen einen kalten Gegenstand, so scheidet sich infolge der dadurch bewirkten Temperaturerniedrigung an demselben fein verteilter Kohlenstoff als Ruß ab. Ein Gleiches findet in Gestalt des Rußens oder Rauchens der Flamme statt, wenn der Zutritt des Sauerstoffs nur ein mangelhafter ist, mithin der abgeschiedene, weißglühende Kohlenstoff an dem äußeren Rande der Flamme nicht vollständig zu Kohlensäureanhydrid verbrennen kann, wie es sonst daselbst bei normalem Luft[zutritt] geschieht.

Entzündet man dagegen den Wasserstoff oder den Alkohol, so ist die Flamme eine nicht leuchtende, da in beiden Fällen die Verbrennungsprodukte gasförmige, nämlich im ersteren Falle Wasserdampf, im letzteren CO^2 und Wasserdampf sind. Hält man jedoch in diese nicht leuchtenden Flammen einen Platindraht, welchen man zuvor in Kochsalzlösung getaucht hat, so werden dieselben sofort leuchtend, indem die sich verflüchtigenden Kochsalzteilchen darin zur Weißglut erhitzt werden.

Die Intensität, mit der eine Flamme leuchtet — die Leuchtkraft —, hängt ab von der chemischen Natur der in derselben glühenden festen Substanzen, der obwaltenden Temperatur und der Dichte der Flammengase. Glühende Zirkonerde, Thorerde, Yttererde usw. strahlen z. B. ein intensiveres Licht aus, als dies bei der gleichen Temperatur bei dem glühenden Kohlenstoff, dem Chlornatrium usw. der Fall ist. Wenn ferner Schwefel, Phosphor usw. im reinen Sauerstoff mit viel größerem Glanze und intensiverem Lichte brennen als in der atmosphärischen Luft, so rührt dies davon her, daß unter letzteren Bedingungen die Flammengase durch den indifferenten Stickstoff verdünnt werden und infolgedessen die Verbrennungstemperatur nicht die Höhe erreicht wie im reinen Sauerstoff, wo diese Verdünnung in Wegfall kommt.

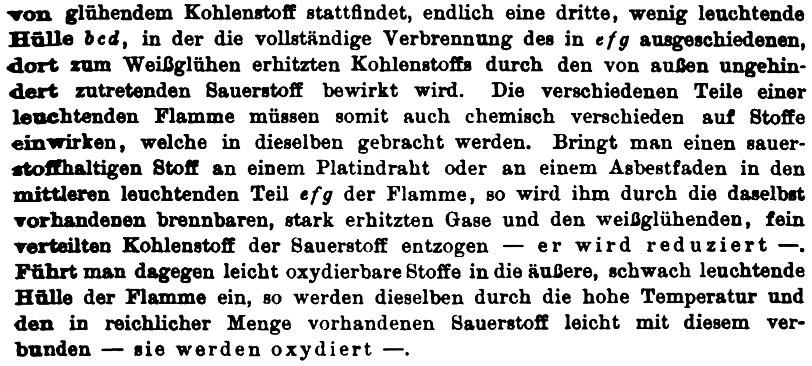


Fig. 132.

Als beginnende Rotglut bezeichnet man gewöhnlich eine Temperatur von 525° C, als dunkle Rotglut von 700° C, als Hellrotglut von 950° C, als Gelbglut von 1100° C, als beginnende Weißglut von 1300° C, als helle Weißglut von 1500° C.

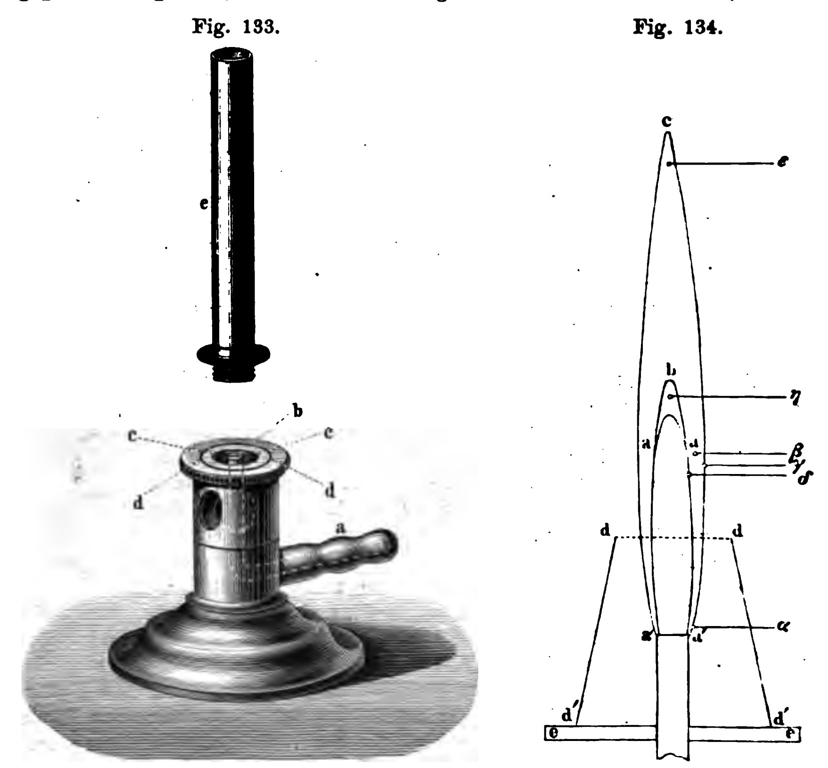
An jeder leuchtenden kohlenstoffhaltigen Flamme, gleichgültig, ob dieselbe von Leuchtgas oder von einer Kerze gespeist wird, kann man drei Teile unterscheiden: einen inneren dunkeln, nicht leuchtenden Kern *aa'* (Fig. 132), welcher unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält; eine diesen Kern umgebende, stark leuchtende Hülle *efg*, in welcher durch den Sauerstoff der Atmosphäre eine Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt, hierdurch die Temperatur erhöht wird und infolgedessen eine weitere Zersetzung der Gase und Dämpfe unter Abscheidung von glühendem Kohlenstoff stattfindet, endlich eine dritte, wenig leuchtende Hülle *bcd*, in der die vollständige Verbrennung des in *efg* ausgeschiedenen, dort zum Weißglühen erhitzten Kohlenstoffs durch den von außen ungehindert zutretenden Sauerstoff bewirkt wird. Die verschiedenen Teile einer leuchtenden Flamme müssen somit auch chemisch verschieden auf Stoffe einwirken, welche in dieselben gebracht werden. Bringt man einen sauerstoffhaltigen Stoff an einem Platindraht oder an einem Asbestfaden in den mittleren leuchtenden Teil *efg* der Flamme, so wird ihm durch die daselbst vorhandenen brennbaren, stark erhitzten Gase und den weißglühenden, fein verteilten Kohlenstoff der Sauerstoff entzogen — er wird reduziert —. Führt man dagegen leicht oxydierbare Stoffe in die äußere, schwach leuchtende Hülle der Flamme ein, so werden dieselben durch die hohe Temperatur und den in reichlicher Menge vorhandenen Sauerstoff leicht mit diesem verbunden — sie werden oxydiert —.

Jede leuchtende Gas- oder Kerzenflamme, sowie alle die Flammen, welche das Leuchten dem darin zur Weißglut erhitzten, fein verteilten Kohlenstoffe verdanken, lassen sich leicht in nicht leuchtende verwandeln. Führt man in den inneren, nicht leuchtenden Kern *aa'* einen Luftstrom ein, so kann sich kein glühender, das Leuchten bedingender Kohlenstoff ausscheiden, sondern derselbe wird sogleich durch den jetzt zur Genüge vorhandenen

Sauerstoff zu CO^2 oxydiert. Mit dieser Verminderung oder mit dieser Aufhebung des Leuchtens der Flamme findet gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur innerhalb derselben statt, indem die Verbrennung sich mit größerer Schnelligkeit und Intensität vollzieht. Zur Herstellung derartiger, nicht leuchtender Gasflammen benutzt man in den Laboratorien die Bunsenschen Brenner (Fig. 133).

Das Leuchtgas tritt aus dem kurzen, engen Rohre *b*, welches oben durch drei um einen Punkt sternförmig gruppierte Spalten geöffnet ist, aus und steigt von hier aus, gemischt mit Luft, welche durch die seitlich einander gegenüber liegenden, kreisrunden Öffnungen des Mantels *c* einströmt, in das

Fig. 133. Fig. 134.



aufzuschraubende Metallrohr *e*. Der Zutritt der Luft läßt sich meistenteils noch dadurch nach Belieben regulieren, daß man den unteren Mantel *c* mit einem drehbaren, ebenfalls zwei seitliche Löcher von der gleichen Größe, wie die in *c*, enthaltenden Zylinder *d* umgibt, mithin durch Drehung dieses äußeren Zylinders die Öffnungen des inneren ganz oder teilweise schließen und die Flamme so zu einer leuchtenden oder nicht leuchtenden machen kann.

Je nach der Regulierung des zutretenden Luftstromes kann man an einer derartigen Flamme (Fig. 134) zwei oder drei Teile unterscheiden: 1. den dunkeln Kern *a'aaa'*, welcher unverbranntes, mit Luft gemischtes Leuchtgas enthält; 2. den äußeren Mantel *a'ca'b*, von brennenden, mit Luft gemischten Gasen gebildet, und ferner bei richtiger Regulierung des Luftstromes durch teilweises Schließen der Luftlöcher noch 3. die leuchtende Spitze *aba*. In einer derartigen Flamme unterscheidet man weiter je nach der chemischen

Wirkung, welche in derselben auf hineingebrachte Stoffe ausgeübt wird, sechs Reaktionsräume: 1. die Flammenbasis bei α mit der niedrigsten Temperatur; 2. den Schmelzraum mit der höchsten Temperatur bei β; 3. den unteren Oxydationsraum bei γ, in dem man besonders Stoffe, die leicht Sauerstoff aufnehmen, oxydieren kann; 4. den oberen Oxydationsraum bei ε, welcher am energischsten oxydierend wirkt; 5. den unteren, mäßig reduzierenden Reduktionsraum bei δ; 6. den oberen Reduktionsraum bei η, gebildet durch die leuchtende, durch teilweises Schließen der Zuglöcher hervortretende Spitze *a b a*, in welcher eine energisch reduzierende Wirkung ausgeübt wird.

Dasselbe, was bei dem Bunsenschen Brenner durch direktes Mischen von Leuchtgas mit Luft erreicht wird, läßt sich auch durch Einblasen eines starken Luftstromes mittels des Lötrohres (Fig. 135) in den inneren

Fig. 135.

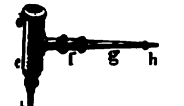


Fig. 136.

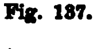


dunkeln Kern jener leuchtenden Flamme erzielen. Die Flamme wird hierdurch seitlich abgelenkt und stark zugespitzt, so daß sich die hohe Temperatur, welche durch die intensivere Verbrennung hervorgebracht wird, auf einen kleinen Querschnitt konzentriert. Nach ihrer chemischen Wirkung unterscheidet man in der Lötrohrflamme zwei Teile: die innere Flammenzone bei *a* (Fig. 136) als die reduzierende, indem hier durch die teilweise unverbrannten Gase den eingeführten Metalloxyden der Sauerstoff entzogen wird, und die äußere Zone bei *b* als die oxydierende. Im letzteren Teile werden die eingeführten Metalle durch den auf eine hohe Temperatur erhitzten, von der Seite her eintretenden freien Sauerstoff leicht oxydiert.

Für chemische Zwecke scheint das Lötrohr zuerst von Kunkel und von Stahl Ende des 17. Jahrhunderts benutzt zu sein. Die ersten Mineral- und Erzuntersuchungen führten damit 1738 A. v. Swab und A. F. Cronstedt (1722 bis 1765) aus.

Die Färbung der Flamme ist eine verschiedene, je nach der Natur der brennenden Gase und vor allem je nach der Natur des Lichtes, welches die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Verbrennungsprodukte im glühenden Zustande ausstrahlen. Bringt man daher an einem Platindraht eine kleine Menge eines flüchtigen Metalls oder einer flüchtigen Metallverbindung in eine nicht leuchtende Flamme, so wird dadurch eine für jenes Metall charakteristische Flammenfärbung hervorgerufen. So färben z. B. Kaliumsalze die Flamme violett, Natriumsalze gelb, Lithiumsalze rot, Baryumsalze grün usw. Durch diese Eigenschaft wird es ermöglicht, das Vorhandensein dieser Substanzen zu erkennen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn es sich um die Anwesenheit nur eines solchen, die Flamme färbenden Körpers handelt; sind dagegen deren zwei oder mehrere nebeneinander vorhanden, so vermischen und verdecken sich die Einzelfärbungen gegenseitig. Betrachtet man aber in einem derartigen Falle die gefärbte Flamme durch ein Glasprisma, so lassen sich die verschiedenen Färbungen

dennoch leicht nebeneinander erkennen, indem die Ablenkung, welche ein jeder Lichtstrahl vermöge der Brechung erleidet, für jede Farbe eine verschiedene ist. Auch das weiße Licht unserer Kerzen- und Gasflammen ist aus verschiedenen Lichtstrahlen zusammengesetzt, in die es beim Durchgang durch ein Glasprisma in Gestalt eines ununterbrochenen farbigen Bandes —, Spektrums —, in dem man hauptsächlich die Farben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett unterscheiden kann, zerlegt wird. Jedes rein weiße Licht, hervorgerufen durch Glühen fester oder flüssiger Stoffe, gibt ein gleiches ununterbrochenes Spektrum (siehe die Spektraltafel). Betrachtet man dagegen eine Flamme, die durch die Dämpfe eines Metallsalzes gefärbt ist, durch ein solches Prisma, so zeigen die in derselben befindlichen glühenden Gase und Dämpfe kein zusammenhängendes Spektrum, sondern sie liefern ein unterbrochenes, aus einer größeren oder geringeren Zahl isolierter heller Linien bestehendes Spektrum. Diese hellen, auf dunklem Grunde erscheinenden Linien treten für jedes Element an einer bestimmten


Fig. 137.



Stelle und in einer stets konstanten Anzahl auf, da sie Lichtstrahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit entsprechen. Jene Linien können infolgedessen zur Erkennung eines Stoffes dienen, indem dieselben nur durch diesen besonderen Stoff und durch keinen anderen in der zu beobachtenden Weise erzeugt werden. So liefert z. B. die Natriumflamme stets nur eine gelbe Linie an einer ganz bestimmten Stelle (s. Nr. 5 der Spektraltafel); die Kaliumflamme (Nr. 4) deren zwei, wovon die eine an der Grenze von Indigo und Violett, die andere im äußersten Rot liegt; die Baryumflamme (Nr. 9) eine größere Anzahl heller Linien im Grün usw.

Zur Beobachtung dieser Flammenspektra dient das Spektroskop (Fig. 137). Die Einrichtung eines derartigen Apparates ist folgende: In der Mitte des Apparates befindet sich ein großes Flintglasprisma *P*, welches auf einem eisernen Gestell befestigt ist. Das Rohr *A*, welches sich an demselben Stativ befindet, ist auf der Seite, die der Lichtquelle zugekehrt ist, durch eine mit einem Spalt versehene Platte geschlossen. Das andere Ende desselben trägt eine Linse, deren Brennpunkt sich in der Richtung des Spaltes

befindet. Bringt man in die Flamme, welche sich hinter der ihrer Weite nach verstellbaren Spaltöffnung befindet, mittels eines Platindrahtes eine kleine Menge des zu untersuchenden Stoffes, so treten die Strahlen der gefärbten Flamme durch den Spalt in das Rohr A ein, werden durch die darin befindliche Linse konzentriert und fallen als Strahlenbündel auf das Prisma P, welches dieselben zerlegt und deren so entstandenes Spektrum durch Brechung in das Beobachtungsfernrohr B hineingelangen läßt, in dem es dann dem Auge in vergrößerter Gestalt sichtbar wird. Das Rohr C enthält an seinem äußeren Ende die photographische Abbildung einer Millimeterskala, welche von zwei Stanniolplatten so weit bedeckt wird, daß nur ein schmaler, die Teilstriche und die zugehörigen Zahlen tragender Streifen frei bleibt, der durch eine davor befindliche Leuchtflamme erhellt wird. Diese Skala befindet sich im Brennpunkte einer am anderen Ende desselben Rohres befindlichen Linse. Die Stellung dieses Rohres ist eine derartige gegen die Vorderfläche des Flintglasprismas, daß das Bild der Skala durch totale Reflexion in das Beobachtungsfernrohr B gelangt und infolgedessen hier gleichzeitig mit dem Bilde des Spektrums an derselben Stelle gesehen wird. Die Stellung der Spektrallinien kann somit unmittelbar auf der Skala abgelesen werden.

Um bei den Beobachtungen fremdes Licht abzuhalten, deckt man über das Prisma und über die nach demselben zu liegenden Teile der Röhre ein schwarzes Tuch oder einen schwarzen Pappkasten.

Da jedes Element seine besonderen Spektrallinien besitzt, die mit keiner eines anderen Elementes zusammenfallen, so ist es mittels dieser Methode der Analyse — Spektralanalyse — auch möglich, zwei oder mehrere Elemente nebeneinander zu erkennen, also auch Gemenge von Stoffen auf ihre Bestandteile zu prüfen. Reicht die Temperatur eines Bunsenschen Brenners zur Überführung des spektralanalytisch zu untersuchenden Stoffes in Dampfform nicht aus, wie z. B. bei vielen Metallen, so läßt man elektrische Funken zwischen zwei Polspitzen, die aus dem zu prüfenden Stoffe bestehen, überspringen und bewirkt dadurch eine teilweise Verflüchtigung desselben. So hat man z. B. die Spektra des Goldes, des Silbers, des Platins, des Eisens usw. untersucht. In ähnlicher Weise hat man auch die Spektra gasförmiger Körper erzeugt, indem man sie im verdünnten Zustande in Glasröhren, sogenannte Geißlersche Röhren, einschloß und durch dieselben elektrische Funken schlagen ließ. Hierdurch werden die betreffenden Gase leuchtend und können alsdann durch den Spalt des Spektroskops betrachtet werden.

Durch die Methode der Spektralanalyse, welche seit dem Jahre 1859 durch die Untersuchungen von Bunsen (1811—1899) und Kirchhoff (1824—1887) in die Wissenschaft eingeführt ist, ist es ermöglicht, die geringsten Spuren einer Reihe von Stoffen mit Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen. Die Entdeckung der Elemente Cäsium, Rubidium, Indium, Thallium, Gallium usw. ist lediglich dieser Untersuchungsweise zu verdanken. Die hierbei erzielten Reaktionen sind so empfindlich, daß sich durch dieselben noch $^1/_{3\,000\,000}$ eines Milligramms eines Natriumsalzes und $^1/_{9\,000\,000}$ eines Milligramms einer Lithionverbindung mit Sicherheit erkennen läßt. Ja es ist sogar durch die Methode der Spektralanalyse möglich geworden, Aufschlüsse über die chemische Natur der Sonne, der Fixsterne, der Kometen, der sogenannten Nebelflecke usw. in überraschender Weise zu erhalten.

Im vorstehenden wurde erörtert, daß weißglühende feste und flüssige Stoffe ein Licht ausstrahlen, dessen Spektrum ununterbrochen, kontinuierlich ist, wogegen das von weißglühenden Gasen oder Dämpfen ausgehende

Licht ein diskontinuierliches, aus einzelnen hellen Bändern oder Linien bestehendes Spektrum liefert. Im Gegensatz hierzu liefert das Sonnenlicht ein farbiges Spektrum, welches von einer großen Anzahl feiner, dunkler Linien unterbrochen ist, die immer auf gleiche Weise und genau an derselben Stelle auftreten — Fraunhofersche Linien —. Das Mondlicht und das Licht der Planeten, d. h. das reflektierte Sonnenlicht, zeigt genau dieselben Linien wie das Sonnenspektrum, dagegen treten in dem Spektrum der hellen Fixsterne dunkle Linien auf, die im Sonnenspektrum nicht vorhanden sind. Vergleicht man die hellen Linien, welche im Spektrum gewisser glühender Metalldämpfe auftreten, mit den dunkeln Linien des Sonnenspektrums, so findet man, daß zwischen beiden eine genaue Übereinstimmung, sowohl bezüglich der Lage, als auch bezüglich der Breite und der Intensität vorhanden ist. So fällt z. B. die gelbe Linie des Natriumspektrums genau mit der dunkeln Linie D des Sonnenspektrums zusammen, ebenso zeigt sich an derselben Stelle, wo im Spektrum des Eisens eine helle Linie vorhanden ist (von denen 450 näher untersucht sind), im Sonnenspektrum eine dunkle Linie; und zwar um so schwärzer, je heller und glänzender die erstere ist. Diese Erscheinung findet nach den Untersuchungen von Kirchhoff in dem Umstande eine Erklärung, daß die hellen Linien der Spektren glühender Gase und Dämpfe direkt in dunkle Linien verwandelt werden, sobald sich hinter dem glühenden Gase oder Dampfe eine intensive Lichtquelle befindet, die an und für sich ein ununterbrochenes Spektrum liefert. Das Spektrum der Natriumflamme zeigt z. B. eine sehr charakteristische, intensiv gelbe Linie, läßt man jedoch durch die Natriumflamme die Strahlen des Drummondschen Kalklichtes auf das Prisma fallen, so erhält man ein farbiges Spektrum, in welchem an Stelle der gelben Linie jetzt eine dunkle Linie erscheint. Auf diese Weise läßt sich das Spektrum eines jeden glühenden Gases oder Dampfes umkehren, d. h. dessen helle Linien lassen sich in dunkle Linien verwandeln. Diese Erscheinung findet in der Tatsache eine Erklärung, daß jedes glühende Gas diejenigen Lichtstrahlen zu absorbieren vermag, die es selbst aussendet. Die gelbe Natriumflamme hält von sämtlichen von einer intensiven Lichtquelle durch dieselbe hindurchfallenden Strahlen daher nur diejenigen zurück, welche die gleiche Wellenlänge und Brechbarkeit besitzen wie die von dem glühenden Natriumdampf ausgehenden, alle anderen läßt sie unabsorbiert hindurch. Infolgedessen erscheint der helle Streifen des Natriumspektrums als ein dunkler Streifen in dem kontinuierlichen Spektrum der intensiven Lichtquelle. Ein Gasabsorptionsspektrum ist daher stets das umgekehrte Spektrum des Eigenlichtes (vgl. oben).

Das Auftreten der Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum und die Übereinstimmung derselben in der Lage, Breite und Intensität mit den hellen Linien der Spektren gewisser Metalle kann nach den Beobachtungen Kirchhoffs nur dadurch eine Erklärung finden, daß diese Metalle im weißglühenden, dampfförmigen Zustande in der Sonnenatmosphäre enthalten sind, durch die hindurch das weiße Licht des weißglühenden, festen oder flüssigen Sonnenkörpers dringt. Die glühenden Dämpfe der Sonnenatmosphäre halten unter diesen Umständen alle die Lichtstrahlen des glühenden Sonnenkörpers zurück, welche dieselbe Wellenlänge und dieselbe Brechbarkeit besitzen wie die Strahlen, welche die Sonnenatmosphäre selbst ausgibt. Das Sonnenspektrum wird daher an einigen Stellen eine Abschwächung, eine Absorption, erfahren und infolgedessen in diesen Teilen einen Schatten zeigen, der in den dunkeln Fraunhoferschen Linien zum Ausdruck kommt. Da von letzteren Linien einzelne mit den hellen Linien der Spektren des Wasserstoffs, Natriums, Calciums, Baryums, Magnesiums, Zinks,

Titans, Kobalts, Nickels, Eisens, Chroms, Mangans, Aluminiums und Kupfers zusammenfallen, so muß man annehmen, daß die Dämpfe dieser Elemente in der Sonnenatmosphäre enthalten sind, und daß diese Elemente selbst Bestandteile der Sonne sind.

Das Sonnenspektrum enthält jedoch auch Linien, die mit keiner der von den irdischen Elementen gelieferten übereinstimmt; die Sonnenatmosphäre muß daher noch Elemente enthalten, die bis jetzt auf der Erde nicht beobachtet sind. Von letzteren Stoffen ist in der jüngsten Zeit durch **Ramsay** das **Helium** in sehr geringer Menge auch auf der Erde aufgefunden worden (s. S. 313).

In seinem Spektrum zeigt das Helium außer einer roten, einer grünblauen und einer violetten, eine charakteristische helle, gelbe Linie.

Silicium, Si.

Atomgewicht: 28,2 (*28,0 H = 1*), vierwertig.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium ist im Jahre 1823 von **Berzelius** dargestellt worden; das kristallisierte lehrte erst **Sainte-Claire Deville** im Jahre 1854 bereiten. Die Eigenschaften desselben wurden von ihm und **Wöhler** (1800—1882) näher untersucht.

Vorkommen. Das Silicium ist nächst dem Sauerstoff das in größter Menge auf der Erde vorkommende Element. Dasselbe findet sich nicht im freien Zustande, sondern stets nur gebunden in der Natur vor. In Verbindung mit Sauerstoff bildet das Silicium das Kieselsäureanhydrid — **Bergkristall**, gemeiner Quarz, Quarzsand, Kieselgur usw. —, welches in Verbindung mit Metalloxyden eine Reihe von Salzen liefert, die man als **Silicate** bezeichnet, und die als solche einen Hauptbestandteil der meisten Gesteinsmassen und der Ackererde ausmachen.

Das Silicium ist in zwei allotropen Modifikationen bekannt: als **amorphes** und als **kristallisiertes** Silicium.

Darstellung. Im amorphen Zustande wird das Silicium erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kieselfluorkalium: K^2SiF^6, mit Kalium und Auskochen der erkalteten Masse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure:

$$K^2SiF^6 + 4K = 6KF + Si.$$

Auch durch Glühen eines innigen Gemisches aus 5 Tln. Magnesiumpulver, 6 Tln. staubfeinen Quarzsandes und 11 Tln. Magnesiumoxyd und darauf folgendes Behandeln der resultierenden bläulichgrauen Masse mit Salzsäure läßt sich amorphes Silicium bereiten (Cl. **Winkler**).

Im kristallisierten Zustande kann dasselbe gewonnen werden, wenn man Aluminium mit der 20- bis 40fachen Menge von Kieselfluorkalium schmilzt oder wenn man 30 Tle. Kieselfluorkalium mit 8 Tln. Natrium und 40 Tln. Zink oder obiges, aus Quarzsand bereitetes Silicium mit der drei- bis vierfachen Menge Zink in einem mit Lehm dicht verschlossenen hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt. In allen Fällen wird schließlich der erkaltete Regulus mit Salzsäure behandelt, wodurch die Beimengungen gelöst werden, während das kristallisierte Silicium ungelöst bleibt.

Eigenschaften. Das **amorphe Silicium** ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver vom spezif. Gew. 2,35, welches, an der Luft erhitzt, teilweise zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Bei Luftabschluß geglüht, wird dasselbe dichter und verliert dadurch seine Entzündlichkeit. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure greifen das amorphe Silicium nicht an, dagegen wird es von Flußsäure und von ätzenden Alkalien gelöst.

Das kristallisierte Silicium bildet schwarze, glänzende Oktaeder oder sechsseitige, graphitartige Blättchen vom spezif. Gew. 2,49. Dasselbe ist sehr spröde und von beträchtlicher Härte. An der Luft oder im Sauerstoff geglüht, erleidet das kristallisierte Silicium keine Veränderung. Von Säuren wird es nur durch ein Gemisch aus Flußsäure und Salpetersäure angegriffen; heiße, konzentrierte Kali- oder Natronlauge löst es dagegen unter Wasserstoffentwickelung auf. Im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium.

Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoff: SiH^4. Farbloses, im reinen Zustande nicht selbstentzündliches Gas, welches sich bei — 1° C und 100 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasserstoff verdünnt oder gelinde erwärmt, verbrennt der Siliciumwasserstoff zu Kieselsäureanhydrid und Wasser. Mit Wasserstoff gemengt, wird das Gas durch Übergießen von Siliciummagnesium (darstellbar durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Quarzsand mit 1,5 Tln. Magnesiumpulver) mit konzentrierter Salzsäure erhalten (Wöhler, Buff).

Chlorsilicium: $SiCl^4$ — farblose, bei 59° siedende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,52 bei 0°; — Bromsilicium: $SiBr^4$ — farblose, bei 154° siedende, bei — 13° erstarrende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 2,81 bei 0°; — Jodsilicium: SiJ^4, farblose Oktaeder, welche bei 120° schmelzen und bei 290° sieden, werden gebildet durch mäßiges Erhitzen von amorphem, aus Quarzsand bereitetem Silicium in dem Dampfe der betreffenden Halogene (in einem mit Vorlage versehenen Verbrennungsrohre). Die ersteren beiden Verbindungen lassen sich auch darstellen durch Glühen eines innigen Gemisches aus fein verteilter Kieselsäure und Kohle im Chlor- oder Bromstrome.

Von Verbindungen des Siliciums mit Chlor, Brom und Jod sind ferner dargestellt: $SiCl^3Br$: Siliciumchlorobromid (Siedepunkt 80° C); $SiBr^3J$: Siliciumbromojodid (Siedepunkt 200° C); Si^2Cl^6: Siliciumhexachlorid (Siedepunkt 146° C); Si^2Br^6: Siliciumhexabromid (farblose Tafeln); Si^2J^6: Siliciumhexajodid (farblose Tafeln); $SiHCl^3$: Siliciumchloroform (Siedepunkt 36° C); $SiHJ^3$: Siliciumjodoform (farblose, bei 220° C siedende Flüssigkeit); Si^2OCl^6: Siliciumoxychlorid (Siedepunkt 137° C).

Fluorsilicium: SiF^4. Diese, von Scheele entdeckte Verbindung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Teilen Quarzsand (Kieselsäureanhydrid) und Flußspat: CaF^2, mit überschüssiger, konzentrierter Schwefelsäure:

$$2\,CaF^2 + SiO^2 + 2\,H^2SO^4 = SiF^4 + 2\,H^2O + 2\,CaSO^4.$$

Farbloses, an der Luft rauchendes, stechend riechendes Gas, welches durch hohen Druck und niedere Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensiert werden kann. Bei — 102° C verwandelt es sich in eine feste, amorphe Masse.

Kieselfluorwasserstoffsäure oder Silicofluorwasserstoff: $H^2SiF^6 = SiF^4 + 2HF$. *Acidum silicofluoratum, Acidum hydrosilicofluoratum.*

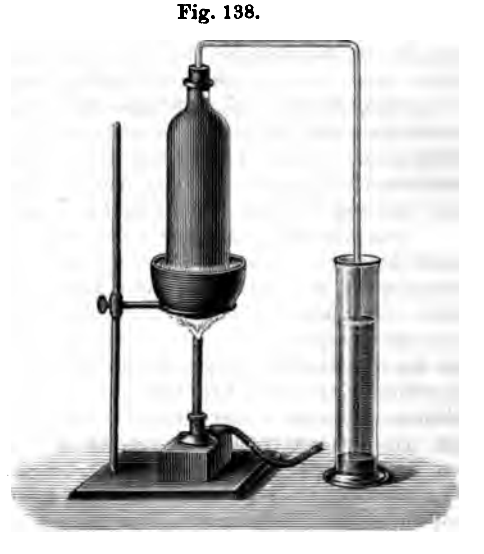
Leitet man Fluorsilicium, welches am geeignetsten in einem irdenen, in einem Sandbade stehenden Mineralwasserkruge, in den mittels eines Stopfens ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, in obiger Weise dargestellt wird, in Wasser, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure: H^2SiO^3, ab und Kieselfluorwasserstoff geht in Lösung:

$$3\,SiF^4 + 3\,H^2O = 2\,H^2SiF^6 + H^2SiO^3.$$

Diese Lösung läßt sich an Kieselfluorwasserstoffsäure anreichern, wenn man derselben soviel Fluorwasserstoffsäure zusetzt, bis die ausgeschiedene Kieselsäure nahezu wieder gelöst ist.

Um bei der Darstellung dieser, von Scheele entdeckten Säure das Verstopfen des rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsrohres zu verhüten, läßt man letzteres in etwas Quecksilber, welches sich in einem hohen Zylinder unter Wasser befindet (Fig. 138), ausmünden. Sobald die Masse anfängt, sich zu verdicken, ist dieselbe häufig umzurühren. Die nach dem Abfiltrieren und Auspressen der ausgeschiedenen Kieselsäure durch Leinwand erhaltene Lösung von Kieselfluorwasserstoff läßt sich durch Verdunsten bei mäßiger Wärme oder besser im Vakuum nur bis zu einer bestimmten Konzentration (etwa 25 Proz.) bringen. Ist diese erreicht, so zerfällt der Kieselfluorwasserstoff in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische, in die Ionen $H^{\cdot}, H^{\cdot}$ und $SiF^{6\prime\prime}$ zerfallende Säure, deren Salze Silicofluoride genannt werden. Mit Chlorbaryum liefert sie ein in Wasser sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, mit Kalisalzen schwer lösliches Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Die Kieselfluorwasserstoffsäure findet infolgedessen bisweilen Anwendung zum qualitativen und quantitativen Nachweise dieser Verbindungen. Bei gewöhnlicher Temperatur greift die Kieselfluorwasserstoffsäure Glas kaum an; das Verdampfen der Säure ist jedoch in Platingefäßen auszuführen.

Fig. 138.



Die Silicofluoride liefern beim Glühen Fluorsilicium, während Fluormetall als Rückstand verbleibt. Dieses Verhalten dient zu ihrer Erkennung.

Spezifisches Gewicht von wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure bei 17,5° C nach Stolba:

Prozente . . .	1	2	3	4	5	10	15	20
Spezif. Gew. .	1,008	1,0161	1,0242	1,0324	1,0407	1,0834	1,1281	1,1748

Ein kristallisierbares Kieselfluorwasserstoffsäurehydrat: $H^2SiF^6 + 2H^2O$, soll durch Einleiten von Fluorsilicium in stark abgekühlte konzentrierte Fluorwasserstoffsäure gebildet werden.

Eine Lösung von Kieselfluorwasserstoff und Silicofluoriden dient als Montaninfluat zur Beseitigung feuchter Wände.

Kieselfluornatrium: Na^2SiF^6, *Natrium silicofluoratum*, als Antisepticum empfohlen, bildet ein weißes, kristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Dasselbe scheidet sich aus beim Vermischen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit gesättigter Chlornatriumlösung, und zwar zunächst gallertartig, allmählich pulverig.

Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd: SiO^2.

(Kieselerde.)

Wie bereits erwähnt, findet sich das Kieselsäureanhydrid als solches und gebunden in den Silicaten im Mineralreiche in außerordentlicher Verbreitung. Dasselbe gilt auch vom Pflanzenreiche, indem die Asche wohl von allen Pflanzen größere oder geringere Mengen von Kieselsäureanhydrid oder von kieselsauren Salzen enthält. Besonders reich daran sind die Halme der Gräser, das Bambusrohr, das spanische Rohr, die Schachtelhalme, die Kieselalgen usw. Der bei Berlin, in der Lüneburger Heide und an anderen Orten in großen Mengen sich findende Kieselgur (Infusorienerde) ist nur als Rückstand der Verwesung von Diatomeen zu betrachten. Auch in den Federn der Vögel, den Schuppen der Schmetterlinge, in den Haaren der Menschen und Tiere, sowie in manchen Seeschwämmen, in den Radiolarien und anderen Urtieren findet sich Kieselerde in beträchtlicher Menge.

Das Kieselsäureanhydrid findet sich in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen: 1. in der Form des Quarzes; 2. in der des Tridymits, beide kristallisiert und vielleicht durch Einwirkung von Wasserdampf auf Fluor- oder Chlorsilicium gebildet; 3. im amorphen Zustande.

Die Hauptform, in der das kristallisierte Kieselsäureanhydrid vorkommt, ist die des Quarzes, dessen reinste Art als Bergkristall in durchsichtigen, gewöhnlich farblosen Kristallen des hexagonalen Systems — als sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide zugespitzt — sich findet. Derselbe hat ein spezifisches Gewicht von 2,6, besitzt eine bedeutende Härte und ist nur im Knallgebläse schmelzbar. Wird der Quarz längere Zeit stark geglüht (bei 2000° C), so vermindert sich das spezifische Gewicht desselben auf 2,3, indem er in die Form des Tridymits übergeht. Von Lösungsmitteln wird der Quarz nur von Flußsäure und auch von dieser nur ziemlich langsam angegriffen. Heiße Kalilauge übt auf das grobe Pulver des Quarzes nur eine geringe Einwirkung aus. Staubfein gepulverter Quarz ist in heißer Kalilauge löslich. Durch kleine Beimengungen ist der Bergkristall bisweilen gefärbt und führt dann verschiedene Namen: gelb Citrin; braun Rauchtopas; schwarz Morion. Der durch Eisenrhodanid (Nabl) violett gefärbte Quarz führt den Namen Amethyst; andere Arten bezeichnet man nach ihrer Farbe als Rosenquarz, Milchquarz, Siderit (blau), Prasem (grün), Avanturin (gelb, rot, braun) usw. Im körnig-kristallinischen Zustande tritt der Quarz auf als gemeiner Quarz, welcher einen wesentlichen Bestandteil vieler Gesteine, namentlich des Granits, Porphyrs und Gneises, ferner, mehr oder minder verunreinigt, des Quarzsandes, Sandsteines, Gerölles usw. ausmacht. Die sogenannten Rheinkiesel sind abgerundete Trümmer von Bergkristall.

Der Quarz dient als Schmuckstein, zu optischen Zwecken, sowie geschmolzen zur Herstellung von chemischen und physikalischen Geräten: (Quarzglas), die sich durch Widerstandsfähigkeit gegen Agenzien und schroffe Temperaturwechsel auszeichnen.

Als Tridymit (Asmanit) findet sich das Kieselsäureanhydrid in sehr kleinen hexagonalen Tafeln, welche jedoch fast stets als Zwillinge und noch häufiger als Drillinge ausgebildet sind; daher die Bezeichnung Tridymit. Das spezifische Gewicht dieser Form des Kieselsäureanhydrids beträgt nur 2,3. Die Härte desselben ist die gleiche, wie die des Quarzes. In Flußsäure, sowie in einer kochend gesättigten Lösung von Natriumcarbonat löst sich der Tridymit, in letzterer zum Unterschiede von dem Quarz, vollständig auf.

Das amorphe Kieselsäureanhydrid bildet, wenn es durch Glühen der gereinigten, gallertartigen Kieselsäure bereitet ist (s. Abscheidung der Kieselsäure), ein weißes, fein verteiltes, amorphes Pulver vom spezif. Gew. 2,2. Durch anhaltend starkes Glühen wird es in Tridymit vom spezif. Gew. 2,3 verwandelt. In Flußsäure, sowie in den Lösungen von Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien ist das amorphe Kieselsäureanhydrid, wenn es nicht zu stark geglüht ist, beim Kochen vollständig löslich. Im Knallgasgebläse geschmolzen, erstarrt das amorphe Kieselsäureanhydrid zu einem amorphen, durchsichtigen Glase vom spezif. Gew. 2,2. Bei den in den elektrischen Öfen obwaltenden Temperaturen (3000 bis 3500° C) verflüchtigt sich das Kieselsäureanhydrid allmählich als bläulicher Dampf.

Aus amorphem, zum Teil mit wasserhaltiger Kieselerde vermischtem Kieselsäureanhydrid, bestehen im wesentlichen auch die als Polierschiefer, Tripel, Kieselgur, Bergmehl, Infusorienerde usw. bezeichneten, technisch verwerteten Materialien, die sich mehr oder minder nur aus den Kieselpanzern von Diatomeen und anderer kleiner Lebewesen zusammensetzen.

Kieselsäuren.

(Wasserhaltige Kieselerde.)

Wasserhaltige Kieselerde findet sich in der Natur als ein Bestandteil fast aller Mineralquellen, besonders der heißen Quellen vulkanischer Gegenden. Ebenso sind eine Reihe von Mineralien, welche im wesentlichen aus Kieselerde bestehen und beim Glühen Wasser in wechselnden Mengen abgeben, als wasserhaltige Kieselerde (Polykieselsäuren) zu betrachten. So z. B.: der Hyalith, der Opal, der Hydrophan, der Jaspis, der Feuerstein, der Achat, der Chalcedon, der Chrysopras, der Karneol, der Kieselsinter usw. Einzelne dieser Mineralien, wie der Chalcedon und der Achat, enthalten jedoch neben wasserhaltiger, amorpher Kieselsäure noch kristallinisches Kieselsäureanhydrid (Quarz, Tridymit).

Orthokieselsäure: $Si(OH)^4$. Diese Säure ist im isolierten Zustande nicht bekannt. Gießt man in überschüssige, verdünnte Salzsäure eine ebenfalls verdünnte Lösung von kieselsaurem Natrium (Wasserglas), so entsteht kein Niederschlag. Bringt man alsdann die klare, den Charakter einer kolloidalen oder Pseudo-Lösung tragenden Flüssigkeit in einen Dialysator und läßt denselben unter Erneuerung des äußeren Wassers so lange in Tätigkeit, bis in letzterem keine Chlorverbindungen mehr nachweisbar sind, so bleibt im Dialysator eine wässerige, kolloidale Lösung (s. S. 46) von reiner Kieselsäure zurück, welche wahrscheinlich der normalen oder Orthokieselsäure: $H^4SiO^4 = Si(OH)^4$, entspricht (Graham). Diese Lösung läßt sich durch Eindampfen konzentrieren, erstarrt aber schließlich zu einer Gallerte. Letzteres findet auch in der verdünnten Lösung auf Zusatz von Salzlösungen oder durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid statt. Von Salzen der Orthokieselsäure — Orthosilicaten — sind als Mineralien bekannt: der Olivin: Mg^2SiO^4, der Zirkon: $ZrSiO^4$, der Phenakit: Be^2SiO^4, und andere mehr.

Metakieselsäure: $H^2SiO^3 = H^4SiO^4 - H^2O$. Versetzt man die Lösung eines kieselsauren Alkalis unter Umrühren mit Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure als eine Gallerte, Kieselsäurehydrogel, ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung H^2SiO^3 hat. Diese Kieselsäure besitzt in dünner Schicht die Eigenschaften einer pflanzlichen Membran (Ullik). Auch der Gallerte, welche aus der

mittels Dialyse bereiteten löslichen Kieselsäure durch längeres Kochen oder durch Zusatz von Salzen abgeschieden wird, scheint dieselbe Formel zuzukommen. Die Salze der Metakieselsäure werden als Metasilicate bezeichnet; zu ihnen gehören z. B. der Wollastonit: $CaSiO^3$, der Enstatit: $MgSiO^3$, der Leucit: $K^2Al^2(SiO^3)^4$, die Pyroxene: $\overset{II}{M}SiO^3$, wo $\overset{II}{M}$ durch Calcium, Magnesium und Eisen ersetzt ist.

Geglüht, liefern die Ortho- und Metakieselsäure amorphes Kieselsäureanhydrid.

Polykieselsäuren: $xH^4SiO^4 - yH^2O$. Bei den Untersuchungen der in der Natur in außerordentlicher Verbreitung und Mannigfaltigkeit vorkommenden kieselsauren Salze — der natürlichen Silicate — hat sich herausgestellt, daß nur ein verschwindend kleiner Teil derselben sich von der Ortho- und Metakieselsäure ableitet, die Mehrzahl der Silicate dagegen in naher Beziehung steht zu einer Reihe von anhydrischen Säuren, welche aus zwei oder mehreren Molekülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind. Diese Kieselsäuren, denen man die allgemeine Formel $xH^4SiO^4 - yH^2O$, wo x und y sehr verschiedene Zahlen sein können, erteilen kann, und welche man nur in ihren Salzen, nicht aber im reinen, freien Zustande kennt, bezeichnet man als Polykieselsäuren, deren Salze als Polysilicate. Solche Säuren sind z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} H^6Si^2O^7 \\ H^4Si^2O^6 \\ H^2Si^2O^5 \end{array}\right\} \text{Dikieselsäuren} \begin{array}{l} = 2H^4SiO^4 - H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 3H^2O \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} H^8Si^3O^{10} \\ H^4Si^3O^8 \\ H^2Si^3O^7 \end{array}\right\} \text{Trikieselsäuren} \begin{array}{l} = 3H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 4H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 5H^2O \end{array}$$

usw.

Je nach der Anzahl der in dem Moleküle jener anhydrischen Kieselsäuren befindlichen Siliciumatome bezeichnet man dieselben als Di-, Tri-, Tetrakieselsäuren und die davon abgeleiteten Salze als Di-, Tri-, Tetrasilicate.

In allen diesen Verbindungen sind die Siliciumatome nicht direkt aneinander gebunden, sondern durch Sauerstoffatome zusammengehalten. Z. B. Dikieselsäuren:

```
HO          OH       HO         OH
HO > Si <            O  > Si <        O = Si < OH
         > O                   > O             > O
HO > Si <            HO > Si <        O = Si < OH
HO          OH       O          OH
  H⁶Si²O⁷              H⁴Si²O⁶          H²Si²O⁵
```

Die meisten der natürlichen Silicate sind als Salze dieser Polykieselsäuren aufzufassen, indem die Wasserstoffatome derselben durch Metallatome ersetzt sind.

Die Kieselsäuren liefern nur wenig $H^{\cdot}$-Ionen, die Anionen derselben sind daher sehr schwach, so daß sie nur mit ganz starken Kationen, wie $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$, die löslichen Salze bilden. Letztere werden jedoch durch Wasser stark hydrolysiert, so daß die Lösungen OH'-Ionen enthalten und infolgedessen stark alkalisch reagieren.

Erkennung. Die Kieselsäure wird leicht erkannt durch ihre Unlöslichkeit in der Phosphorsalzperle. Zum Nachweis derselben bringt man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz am Platindrahte in eine Phosphorsalzperle und erhitzt dieselbe vor dem Lötrohre. Löst sich die ganze Masse in der glühenden Perle klar auf, so ist keine Kieselsäure vorhanden, wogegen

bei Anwesenheit der letzteren die Perle ungelöste, in der glühenden Masse rotierende Teilchen — Kieselsäureskelett — enthält. Auf diese Weise wird Kieselerde gefunden, gleichgültig, ob sie im freien oder im gebundenen Zustande vorhanden ist. Ist in der zu prüfenden Substanz jedoch Fluor vorhanden, so kann die Kieselsäure erst dann gefunden werden, wenn sie zuvor von dem Fluor getrennt worden ist. Dies geschieht, indem man die betreffende Substanz mit der vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in einem Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse mit heißem Wasser aufweicht und zur Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniumcarbonatlösung digeriert. Der Niederschlag (*A*) enthält die Kieselsäure, das Filtrat (*B*) dagegen das Fluor als Fluornatrium. Ersteren (*A*) dampft man, nachdem er mit Wasser genügend ausgewaschen worden ist, zur weiteren Ermittelung der darin vorhandenen Kieselsäure mit Salzsäure im Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, läßt den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet einige Zeit (1/4 Stunde) stehen — um basische Verbindungen des Eisens, Aluminiums usw., welche durch das Eindampfen vielleicht erzeugt sind, wieder löslich zu machen — und zieht endlich mit Wasser aus. Bleibt alsdann ein weißes Pulver ungelöst, welches das oben angegebene Verhalten in der Phosphorsalzperle zeigt, so ist die Anwesenheit der Kieselsäure dargetan.

Da man das Fluor neben Kieselsäure ebenfalls nicht in der früher beschriebenen Weise (s. S. 295) entdecken kann, weil es bei der Behandlung mit Schwefelsäure mit Silicium gasförmiges Fluorsilicium liefert, so benutzt man in diesem Falle das obige Filtrat *B*, indem man dasselbe entweder zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann, wie früher angegeben, auf Fluor prüft, oder indem man dasselbe nahezu mit Essigsäure neutralisiert und mit Chlorcalcium versetzt. Der hierdurch entstehende, das Fluor als Fluorcalcium enthaltende Niederschlag ist alsdann nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in der gewöhnlichen Weise auf Fluor zu prüfen.

Analyse kieselsaurer Verbindungen; Aufschließen von Silicaten.

Die Trennung der Kieselsäure von den Basen, mit denen sie zu künstlichen oder natürlichen Silicaten vereinigt ist, geschieht je nach der Natur und der Menge derselben in verschiedener Weise. Bei allen Silicaten ist es jedoch behufs einer vollständigen Zerlegung — Aufschließung — erforderlich, daß sie auf das feinste pulverisiert oder besser zuvor gebeutelt oder geschlämmt worden sind.

a) Ein Teil der wasserhaltigen Silicate — Zeolithe —, der Meta- und Orthosilicate, sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Behufe erwärmt man das fein gepulverte Silicat mit konzentrierter Salzsäure so lange im Wasserbade, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die erdige Beschaffenheit also verschwunden und nur gallertartige Kieselsäure vorhanden ist:

$$MgSiO^3 + 2HCl = MgCl^2 + H^2SiO^3$$

Magnesiumsilicat, Chlorwasserstoff, Chlormagnesium, Kieselsäure.

Man dampft dann zur Überführung der teilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure im Wasserbade unter Umrühren zur staubigen Trockne ein, befeuchtet den Rückstand gleichmäßig mit konzentrierter Salzsäure — um basische Verbindungen wieder zu lösen —, läßt 1/4 Stunde stehen und nimmt dann die Masse mit warmem Wasser auf. Die Kieselsäure bleibt als weißes Pulver ungelöst, kann also abfiltriert, aus-

$$\overset{II}{M}SiO^3 + Na^2CO^3 = Na^2SiO^3 + \overset{II}{M}CO^3$$
Silicat Natriumcarbonat Natriumsilicat Metallcarbonat.

Die erkaltete Schmelze bringt man alsdann mit dem Tiegel in ein geräumiges Becherglas, übergießt dieselbe mit heißem Wasser, digeriert so lange, bis alles gleichmäßig aufgeweicht ist und fügt dann vorsichtig — mit aufgelegtem Uhrglase — Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die so erhaltene Flüssigkeit, in der kein unzersetztes Gesteinpulver mehr zu bemerken sein darf, ist alsdann, wie oben unter *a*) erörtert, einzudampfen und die Kieselsäure daraus abzuscheiden.

c) Enthält das zu untersuchende Silicat Alkalien, so schließt man behufs deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit reinem, alkalifreiem Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat auf, oder man bedient sich zur Aufschließung der Flußsäure oder des Fluorammoniums. Soll hierzu Baryum- oder Calciumcarbonat benutzt werden, so mischt man die zu untersuchende Substanz innig mit dem sechsfachen Gewicht davon und erhitzt das Gemenge im Platintiegel eine halbe Stunde lang mittels des Gebläses oder in einem Hempelschen Glühofen (Fig. 139), oder in einer übergedeckten Hülle aus feuerfestem Ton (Fig. 140), digeriert alsdann die zusammengesinterte, möglichst mit einem Glasstabe zerkleinerte Masse mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat und freiem Ammoniak, verdampft die Mischung im Wasserbade zur Trockne und wiederholt die Digestion mit denselben Reagenzien und das Eindampfen noch einige Male. Zieht man schließlich den Verdampfungsrückstand mit Wasser aus, so gehen nur die Alkalien als Carbonate in Lösung und können im Filtrat weiter bestimmt werden.

Fig. 140.



Soll die Bestimmung der Alkalien jedoch eine quantitative sein, so ist es besser, das Silicat mit Flußsäure oder Fluorammonium aufzuschließen, da der Kalk und der Baryt immer etwas Alkali zurückhält.

d) Zur Zerlegung mit Flußsäure übergießt man das Silicat in einer Platinschale mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, fügt reine konzentrierte Flußsäure zu und erwärmt, unter Umrühren mit einem Platinspatel, im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so läßt man erkalten und fügt von neuem Flußsäure zu, bis sich alles löst. Hierauf erhitzt man stärker, um die Schwefelsäure möglichst vollständig zu verjagen. Die auf diese Weise von Kieselsäure befreiten Basen sind alsdann weiter zu trennen. Die Silicate werden zunächst durch die Flußsäure in Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt und diese alsdann durch die Schwefelsäure unter Verflüchtigung von Fluorsilicium weiter zerlegt:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6HF = \overset{II}{M}SiF^6 + 3H^2O,$$
$$\overset{II}{M}SiF^6 + H^2SO^4 = \overset{II}{M}SO^4 + SiF^4 + 2HF.$$

e) Bequemer als mit Flußsäure ist das Aufschließen der Silicate mit Fluorammonium, welches im Handel in vollständiger Reinheit — Prüfung auf seine Flüchtigkeit — zu haben ist. Man mengt zu diesem Behufe in einer Platinschale das feine Silicatpulver mit der achtfachen Menge Fluorammonium, fügt einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmäßigen Brei zu verwandeln und erwärmt im Wasserbade. Ist die Masse

wieder trocken geworden, so wird sie vorsichtig auf direkter Flamme bis zur dunkeln Rotglut erhitzt und darin so lange erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die als Fluorverbindungen zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch konzentrierte Schwefelsäure zu zerlegen und letztere schließlich durch Abdampfen auf direkter Flamme möglichst wieder zu verjagen:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6NH^4F = 3H^2O + \overset{II}{M}F^2 + SiF^4 + 6NH^3$$

Silicat Fluorammonium Fluormetall Fluorsilicium Ammoniak.

Die an die Kieselsäure gebunden gewesenen Basen restieren als Sulfate.

Schwefelsilicium: SiS^2. Weiße, asbestartige, leicht durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zerfallende Nadeln, welche durch Erhitzen von amorphem Silicium im Schwefeldampf erhalten werden.

Siliciumstickstoff: Si^2N^3, entsteht als weißes, amorphes, unschmelzbares Pulver beim heftigen Glühen von Silicium in Stickstoff.

Siliciumcarbid: SiC^1, dient vermöge seiner großen Härte unter der Bezeichnung „Carborundum" als Schleif- und Poliermittel (Ersatz von Schmirgel und Diamantstaub). Zur Darstellung desselben wird ein Gemisch aus 20 Tln. Kohle, 25 Tln. Sand und 10 Tln. Kochsalz (als Flußmittel) der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt und alsdann der die Hauptmenge der Reaktionsmasse bildende grünglänzende Carborundumzylinder mechanisch von anhaftendem Graphit, amorphem Kohlenstoffsilicium und unverändertem Ausgangsmaterial getrennt (Mühlhauser).

Gruppe des Zinns.

Diese Gruppe wird von vier vierwertigen Elementen gebildet, welche dem Kohlenstoff und besonders dem Silicium in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, nämlich dem Zinn: Sn, dem Titan: Ti, dem Zirkonium: Zr, und dem Thorium: Th. Das Zinn liefert auch Verbindungen — Stanno- oder Oxydulverbindungen —, in denen es nur zweiwertig auftritt.

Zinn, Sn.

Atomgewicht 119 *(118,1 H = 1)*; zwei- und vierwertig.

Geschichtliches. Das Zinn, *Stannum*, ist als Material zur Herstellung der Bronze bereits den ältesten Völkern bekannt gewesen; schon die Phönizier holten dasselbe aus England. Das Metall selbst dürfte jedoch im Altertum wohl häufig mit dem Blei verwechselt worden sein.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur nur in spärlicher Verbreitung, und zwar meist gebunden an Sauerstoff. In letzterer Gestalt kommt das Zinn als Zinnstein: SnO^2, vor — Cornwallis (England), Banka, Malakka, Biliton (Ostindien), Peru, Australien, Altenberg (Erzgebirge) —, seltener findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies: SnS^2. In geringer Menge kommt das Zinn in einigen Epidoten, Columbiten und Tantaliten vor. Im gediegenen Zustande findet sich das Zinn, legiert mit etwas Blei, nur höchst selten im Goldsande Sibiriens und Bolivias vor.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Zinns dient nur der Zinnstein. Aus dem Stromzinn oder Seifenzinn, einem im Geröll und im Sande einiger Flüsse vorkommenden, sehr reinen Zinnsteine, wird dasselbe durch einfache Reduktion desselben mit Kohle und Zuschlag in Schachtöfen gewonnen. Die rohen oxydischen Zinnerze dagegen, welche meistens sehr viel Gangart beigemengt enthalten, werden zunächst durch Pochen zerkleinert, dann durch Schlämmen auf sogenannten Stoßherden von leichteren Gesteinen befreit und schließlich geröstet, um beigemengte Schwefel- und Arsenverbindungen zu entfernen. Nachdem die Erze dann nochmals geschlämmt worden sind, werden sie schichtenweise mit Kohle und Zuschlag — Schlacken und anderem leicht schmelzbarem Material — in Schachtöfen gebracht und hier bei möglichst niederer Temperatur reduziert, um das Eisen als Oxyd in die Schlacke überzuführen. Das so gewonnene Zinn wird schließlich durch wiederholtes Ausschmelzen bei möglichst niederer Temperatur — Aussaigern — von dem in kleiner Menge beigemengten Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon befreit. Da die Schlacken häufig noch viel Zinn enthalten, so werden dieselben gewöhnlich zu dessen Gewinnung — Schlackenzinn — noch einmal für sich durchgeschmolzen.

Bei Wismut enthaltenden Erzen schließt sich dem zweiten Schlämmen noch eine Behandlung mit roher Salzsäure an, wodurch das Wismut (siehe S. 444), neben Kupfer, Eisen usw., in Lösung geht. Wolfram enthaltende Zinnerze werden nach dem Rösten und Schlämmen in Flammenöfen mit so viel kalzinierter Soda geschmolzen, daß sich wasserlösliches Natriumwolframat bildet, das Zinnoxyd dagegen unverändert bleibt. Ersteres wird alsdann mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand, nach mehrmaligem Schlämmen hierauf in Schachtöfen weiter auf Zinn verarbeitet.

In Cornwallis wird der wiederholt geröstete und geschlämmte Zinnstein, nach Zusatz von etwas Anthracitklein, in Flammenöfen mit vertiefter Herdsohle unter öfterem Umrühren erhitzt und schließlich das ausgeschmolzene Metall nebst der Schlacke in Gefäße abgelassen. Das unter der Schlacke sich ansammelnde Zinn wird hierauf in eisernen Formen zu Barren gegossen.

Die Jahresproduktion an Zinn betrug 1903 etwa 88000000 kg.

Beträchtliche Mengen von Zinn werden jetzt aus Weißblechabfällen wieder gewonnen. Es geschieht dies auf elektrolytischem Wege in saurer oder alkalischer Lösung, wobei das Weißblech selbst als Anode dient. Das Zinn geht hierbei in Lösung und wird an der Kathode schwammig wieder abgeschieden.

Völlig reines Zinn ist nur aus reinem Zinnoxyd oder aus reiner Metazinnsäure durch Reduktion mit Kohle in mit Kohle ausgefütterten Tiegeln zu erhalten.

Das reinste Zinn des Handels ist das ostindische Zinn (Banka-, Malakka-, Bilitonzinn), welches nur Spuren von Verunreinigungen enthält. Diesem reiht sich dann das englische Kornzinn (*grain-tin*) mit $^1/_{10}$ Proz. fremden Beimengungen an. Weniger rein ist das englische Blockzinn, sowie das böhmische und sächsische Zinn.

Eigenschaften. Das Zinn ist ein silberweißes, stark glänzendes, weiches, dehnbares, den Metallen nahestehendes Element, welches sich zu dünnen Blättern — Zinnfolie, Stanniol — walzen und ausschlagen läßt. Es schmilzt bei 231,7° und hat ein spezifisches Gewicht von 7,29 (Wasser = 1). Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich das Zinn an der Luft nicht, oberflächlich dagegen beim Schmelzen,

vollständig bei Weißglut. Bei letzterer Temperatur ist es in kleiner Menge destillierbar; bei Luftzutritt verbrennt es hierbei mit blendend weißem Lichte zu Zinnoxyd: SnO^2 (Zinnasche). Bei 200° ist das Zinn so spröde, daß es gepulvert werden kann. Geschmolzen und erkaltet, erstarrt das Zinn in Kristallen des quadratischen Systems; dieselben werden sichtbar, wenn man die Oberfläche des Metalls mit Salzsäure anätzt — *Moirée métallique* —. Auch das Geräusch, welches man beim Biegen einer Zinnstange wahrnimmt — Zinngeschrei — ist nur auf die innere kristallinische Beschaffenheit desselben zurückzuführen.

Heiße Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwickelung als Zinnchlorür: $SnCl^2$, starkes, überschüssiges Königswasser als Zinnchlorid: $SnCl^4$, auf. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert das Zinn zu Metazinnsäure: H^2SnO^3, ohne es zu lösen. Kalte, verdünnte Salpetersäure dagegen löst dasselbe ohne Gasentwickelung als salpetersaures Zinnoxydul: $Sn(NO^3)^2$, unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammonium. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Zinn unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid als schwefelsaures Zinnoxydul: $SnSO^4$, gelöst. Auch konzentrierte Kalilauge wirkt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von zinnsaurem Kalium: K^2SnO^3, lösend auf dasselbe ein.

Eine eigentümliche Veränderung erleidet das Zinn, besonders das gegossene, wenn es einer sehr niedrigen Temperatur (— 48° C) ausgesetzt, oder sehr lange Zeit ruhig aufbewahrt wird. Es zerfällt dann zu einem grauen, körnig-kristallinischen Pulver vom spezif. Gew. 5,8 (O. L. Erdmann, Fritzsche u. a.). Bei Temperaturen über + 35° wird letzteres wieder in gewöhnliches Zinn verwandelt.

Erkennung. Behufs näherer Charakterisierung führt man das Zinn am geeignetsten in Zinnchlorür: $SnCl^2$, über, indem man dasselbe in erwärmter Salzsäure löst. Verbindungen des Zinns sind zunächst durch Schmelzen im Porzellantiegel mit überschüssigem Cyankalium in das Metall überzuführen.

Schwefelwasserstoff fällt aus Zinnchlorürlösung schwarzbraunes Zinnsulfür: SnS, unlöslich in farblosem Schwefelammonium, löslich in gelbem (Zweifach-)Schwefelammonium, unter Bildung der komplexen Anionen $SnS^{3''}$, als Zinnsulfid-Schwefelammonium: $[SnS^2 + (NH^4)^2S]$, oder Ammoniumsulfostannat: $(NH^4)^2SnS^3$:

$$SnS + (NH^4)^2S^2 = [SnS^2 + (NH^4)^2S].$$

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid: SnS^2:

$$[SnS^2 + (NH^4)^2S] + 2\,HCl = SnS^2 + 2\,NH^4Cl + H^2S.$$

Kocht man eine salzsäurehaltige Lösung von Zinnchlorür mit etwas Salpetersäure oder mit etwas Kaliumchlorat und behandelt sie dann mit Schwefelwasserstoff, so entsteht ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid: SnS^2, welcher in farblosem Schwefelammonium als Zinnsulfid-Schwefelammonium löslich ist.

Metallisches Zink scheidet aus Zinnchlorür- oder Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Salzsäure graues, meist kristallinisches Zinn ab, welches nach dem Auswaschen von Salzsäure wieder gelöst wird. Nimmt man diesen Versuch in einem Platinschälchen vor, so bedeckt sich dasselbe zum Teil

(das meiste Zinn scheidet sich kristallinisch auf dem Zink ab) mit einer grauen, in Salzsäure löslichen Metallschicht, während das Antimon (siehe dort) unter diesen Bedingungen einen schwarzen, in Salzsäure unlöslichen Überzug liefert.

Aus Quecksilberchloridlösung scheidet das Zinnchlorür, indem es sich in Zinnchlorid verwandelt, weißes Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2 (Kalomel), ab, welches durch überschüssiges Zinnchlorür, namentlich beim Erwärmen, in graues Quecksilbermetall übergeführt wird:

$$SnCl^2 + 2\,HgCl^2 = SnCl^4 + Hg^2Cl^2$$
$$Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = SnCl^4 + 2\,Hg.$$

Aus sehr verdünnter Goldlösung scheidet Zinnchlorür einen purpurroten bis braunroten Niederschlag von zinnhaltigem, fein verteiltem Gold — Cassiusscher Goldpurpur — ab. Bei sehr großer Verdünnung tritt nur eine rote Färbung ein. Stark verdünnte Eisenchloridlösung, die mit etwas Ferricyankalium versetzt ist, sowie Ammoniummolybdatlösung wird durch Zinnchlorür blau gefärbt.

Über das Verhalten der Zinnoxydul- und der Zinnoxydverbindungen gegen ätzende und kohlensaure Alkalien s. S. 517 und 518.

Mit Natriumcarbonat oder besser mit Natriumcarbonat und Cyankalium auf Kohle in der reduzierenden Lötrohrflamme geglüht, liefern die Zinnverbindungen weiße, duktile Metallkörner und einen weißen, aus Zinnoxyd bestehenden Beschlag.

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung wird das Zinn als Zinnoxyd: SnO^2, zur Wägung gebracht. In letztere Verbindung wird das Zinn übergeführt, indem man es zunächst aus schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür: SnS, oder als Zinnsulfid: SnS^2, fällt. Das Zinnsulfid fällt langsamer aus als das Zinnsulfür; es ist daher, um eine vollständige Fällung zu erzielen, erforderlich, die betreffende Flüssigkeit bei der Behandlung mit H^2S auf 60 bis 70° C zu erwärmen und hierauf, nach dem Abscheiden des Niederschlages unter zeitweiligem Umrühren noch so lange lose bedeckt bei mäßiger Wärme stehen zu lassen, bis sie kaum noch nach Schwefelwasserstoff riecht. Das auf einem Filter gesammelte Schwefelzinn wird mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat und etwas freier Essigsäure ausgewaschen, um das Hindurchgehen des Niederschlages durch das Filter zu vermeiden, alsdann getrocknet und durch Rösten in Zinnoxyd übergeführt. Zu diesem Behufe schüttet man das Schwefelzinn möglichst vollständig vom Filter auf ein Stück Glanzpapier, verbrennt aldann das Filter in der Platinspirale oder besser auf dem Tiegeldeckel in der äußersten Spitze der Flamme, bringt die Asche davon in einen gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet dieselbe mit Salpetersäure, dampft ein und glüht schließlich, um auf diese Weise das etwa reduzierte Zinn wieder zu oxydieren. Hierauf ist das Schwefelzinn in den wieder erkalteten Tiegel zu schütten und dieser bedeckt einige Zeit gelinde zu erhitzen, bis kein Dekrepitieren des Schwefelzinns mehr stattfindet, dann nimmt man den Deckel ab und erhitzt gelinde, bis kein Geruch nach Schwefligsäureanhydrid mehr zu bemerken ist. Schließlich wird stark geglüht. Um Spuren von gebildeter Schwefelsäure zu entfernen, empfiehlt es sich, nach beendetem Glühen mehrere Male ein kleines Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel zu bringen, dasselbe zu verflüchtigen und dann nochmals stark zu glühen. Braunes Zinnsulfür verwandelt sich auf diese Weise ebenfalls in Zinnoxyd.

Die aus zinnsauren Salzen durch Salzsäure gefällte Zinnsäure verwandelt sich bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff ebenfalls in Zinnsulfid.

Zinnverbindungen, welche in Säuren unlöslich sind, z. B. Zinnstein oder geglühtes Zinnoxyd, werden in sehr fein gepulvertem Zustande durch Schmelzen im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd in lösliches zinnsaures Kalium verwandelt, dieses wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung desselben mit Salzsäure sauer gemacht und alsdann mit Schwefelwasserstoff gefällt. In Ermangelung eines Silbertiegels schmelze man den sehr fein gepulverten Zinnstein usw. mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen wasserfreien Natriumcarbonats und Schwefel bei gelinder Rotglut in einem gut bedeckten Porzellantiegel. Ist der überschüssige Schwefel verdampft und der Tiegelinhalt vollkommen geschmolzen, so läßt man erkalten, löst die Masse in Wasser, filtriert nötigenfalls und scheidet aus dem verdünnten Filtrat das Zinnsulfid durch verdünnte Schwefelsäure ab. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Zinnsulfid werde alsdann, nach vollständiger Abscheidung, wie oben angegeben, gesammelt und zur Wägung in SnO^2 übergeführt.

Lösungen von Zinnchlorid: $SnCl^4$, in Salzsäure dürfen nicht durch Eindampfen konzentriert werden, da dasselbe sich teilweise verflüchtigt.

Das Zinn kann auch aus schwach sauren, stark verdünnten Lösungen seiner Oxydsalze, durch Lösungen von Ammoniak oder besser von Ammoniumnitrat, Natriumsulfat oder durch verdünnte Schwefelsäure als Oxydhydrat, bei Anwendung von Wärme, gefällt werden. Der Niederschlag ist erst nach dem vollständigen Absetzen zu filtrieren, auszuwaschen und schließlich nach dem Trocknen, ähnlich dem Zinnsulfid, zu glühen.

Zinnbestimmung im Weißblech. 25 g mäßig zerkleinerten Weißblechs werden in einem Becherglase zwei- bis viermal mit je 50 ccm Salzsäure von 10 Proz. in der Siedehitze einige Minuten behandelt und die Flüssigkeit in einen 250 ccm-Kolben abgegossen. Die Entzinnung des Bleches ergibt sich durch die Farbe desselben. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Wasser bis zur Marke verdünnt, hiervon 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben gebracht, letztere mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, 10 bis 20 ccm starkes Schwefelammonium (bis zur vollständigen Ausfällung des Eisens) zugefügt und die Mischung hierauf zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm dieser klaren, das Zinn als Ammoniumsulfostannat enthaltenden Flüssigkeit (= 2,5 g Weißblech) abgemessen, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Nachdem die Flüssigkeit bei mäßiger Wärme so lange gestanden hat, bis sie nur noch wenig nach H^2S riecht, ist das Zinnsulfid zu sammeln und schließlich als SnO^2 zur Wägung zu bringen (s. oben) — Mastbaum.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Zinns muß das Zinn als Oxydulsalz in Lösung vorhanden sein. Zu diesem Zwecke löst man eine Durchschnittsprobe des zu bestimmenden Zinnoxydulsalzes oder metallischen Zinns (0,2 bis 0,5 g) in Salzsäure, und zwar in einem Kohlensäurestrome, fügt zur Lösung etwas Stärkelösung und titriert die Mischung mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung. Nach der Gleichung:

$$SnCl^2 + 2\,HCl + 2\,J = SnCl^4 + 2\,HJ$$

entsprechen 127 Gew.-Tle. Jod 59,5 Tln. metallischen Zinns. Die Auflösung des Zinns kann durch Zusatz eines Tropfens Platinchloridlösung oder eines Stückchens Platinblech beschleunigt werden.

Zur Ausmittelung des Zinns bei Gegenwart von organischen Substanzen (in Konserven, Gespinsten usw.) zerstöre man das zerkleinerte Untersuchungsmaterial in einem mit Steigrohr versehenem Kolben möglichst mit Salzsäure und Kaliumchloratlösung (vgl. S. 416) und scheide das Zinn

dann aus der schwach sauren, kaum noch nach Chlor riechenden, filtrierten Flüssigkeit als SnS^2, wie oben angegeben, ab. Der Niederschlag werde hierauf auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und zu metallischem Zinn reduziert. Zu letzterem Zwecke schütte man denselben möglichst vollständig in einen Porzellantiegel, verbrenne das Filter in der äußersten Spitze der Flamme und schmelze Niederschlag und Filterasche mit der vier- bis sechsfachen Menge Cyankalium. Die erkaltete Schmelze werde sodann mit Wasser aufgeweicht, die ausgeschiedenen Zinnpartikelchen durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen und schließlich in Salzsäure gelöst. Letztere Lösung ist dann mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff auf Zinn zu prüfen (s. oben).

Prüfung des käuflichen Zinns. Die Hauptverunreinigung des käuflichen Zinns ist das Blei. Zuweilen finden sich in demselben noch kleine Mengen von Kupfer, Zink, Eisen, Arsen und Antimon vor.

1 bis 2 g fein zerschnittenen Zinns werden mit überschüssiger, offizineller Salpetersäure in einem geräumigen Kolben gekocht, die vollkommen weiße Masse wird in eine Schale gespült, durch Eindampfen im Wasserbade möglichst von Salpetersäure befreit, der Rückstand mit heißem Wasser aufgeweicht, die Lösung (L) nach vollständigem Absetzen filtriert und wie folgt untersucht:

Blei. Ein Teil der Lösung L, mit einem dreifachen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt, zeigt bei Anwesenheit desselben je nach der Menge eine weiße Trübung oder eine weiße Fällung von Bleisulfat.

Zur qualitativen Prüfung des Zinns auf Blei kann man auch zwei bis drei Tropfen konzentrierter Salpetersäure direkt auf dem zu prüfenden Metall bei mäßiger Wärme verdunsten lassen und den hierdurch resultierenden weißen Fleck, nachdem derselbe vollkommen von Salpetersäure befreit und wieder erkaltet ist, mit Jodkaliumlösung durchfeuchten. Bei Gegenwart von Blei färbt sich jener Fleck infolge der Bildung von Jodblei mehr oder minder intensiv gelb.

Eisen, Zink. Ein weiterer Teil der Lösung L werde durch gelbe Blutlaugensalzlösung nicht blau gefärbt (Eisen). Ein anderer Teil derselben werde mit Ammoniak übersättigt, wobei die Anwesenheit des Kupfers sich durch eine Blaufärbung anzeigen würde. Die nötigenfalls nach dem Absetzen filtrierte Flüssigkeit werde mit Cyankaliumlösung entfärbt und dann mit H^2S auf Zink geprüft: Ausscheidung von ZnS.

Arsen, welches beim Übergießen des fein geraspelten Zinns mit Salzsäure als Wasserstoffverbindung entweicht, ist nach der Methode von Marsh (s. dort), bezüglich durch Einleiten des entwickelten Gases in neutrale Silbernitratlösung (s. S. 401) zu erkennen. Antimon, welches in dem Stanniol meist zu 1 bis 2 Proz. enthalten ist, scheidet sich beim Auflösen des Zinns in Salzsäure als ein tief schwarzes Pulver ab, welches nach dem Sammeln und Auswaschen leicht als solches zu identifizieren ist (vgl. S. 414).

Nach dem Gesetz vom 25. Juni 1887 soll zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren, sowie Flüssigkeitsmaßen nur eine höchstens 10 Proz. Blei enthaltende Metall-(Zinn-)Legierung verwendet werden. Das zur Verzinnung der Innenseite benutzte Zinn soll höchstens 1 Proz., das zur Lötung verwendete Zinn höchstens 10 Proz. Blei enthalten. Auch die Konservenbüchsen sollen auf der Innenseite letzteren Bedingungen entsprechen. Bierdruckvorrichtungen, Siphons, Metallteile der Kindersaugflaschen, sowie Zinnfolie (Stanniol) sollen nur 1 Proz. Blei enthalten.

Zinnhaltiges Email oder Glasur soll bei halbstündigem Kochen mit 4proz. Essigsäure kein Blei abgeben. Über die Verwendung des Zinnoxyds und Musivgoldes usw. im Sinne des Gesetzes vom 5. Juli 1887 s. S. 408.

Zur quantitativen Bestimmung des Bleies im Zinn übergieße man etwa 1 g sehr fein geschnittenen oder geraspelten Zinns in einem geräumigen, mit Uhrglas bedeckten Becherglase tropfenweise mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,35 bis 1,40, bis alles Metall oxydiert ist, füge hierauf Ammoniakflüssigkeit im starken Überschuß zu und sättige die Mischung mit Schwefelwasserstoff. Alsdann erwärme man im Wasserbade, bis sich die Metazinnsäure gelöst und das Blei sich als schwarzes Schwefelblei abgeschieden hat. Nach dem Absetzen filtriere man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Schwefelblei ab, übergieße letzteres alsdann nochmals mit frisch bereitetem Schwefelammonium, erwärme abermals, lasse hierauf absetzen, sammle das ausgeschiedene Schwefelblei auf dem zuvor bereits verwendeten Filter, wasche es mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser nach, führe es nach dem Trocknen in Bleisulfat über (s. Blei) und bringe es als solches zur Wägung.

Enthält die zu analysierende Zinn-Bleilegierung noch andere Metalle (Kupfer, Eisen), welche durch Schwefelammonium ebenfalls gefällt werden, so löse man den zinnfreien Schwefelammoniumniederschlag in heißer verdünnter Salpetersäure (von etwa 10 Proz.), dampfe diese Lösung etwas ein und bestimme darin alsdann das Blei mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als Bleisulfat (s. Blei).

Anwendung. Das Zinn fand früher zu pharmazeutischen Zwecken im geraspelten Zustande als *Stannum raspatum* oder *Limatura stanni*, sowie gepulvert als *Stannum pulveratum* eine Verwendung. Letzteres wurde bereitet, indem man reines Zinn in einem eisernen Mörser schmolz, dasselbe dann auf 200° erkalten ließ und es in diesem spröden Zustande durch Zerstoßen in ein feines Pulver verwandelte. In noch feinerer Verteilung läßt sich dasselbe durch Fällung einer verdünnten, salzsäure- oder besser ätznatronhaltigen Lösung von Zinnchlorür mittels eines Zinkstabes und Auswaschen des schwammigen Metallpulvers — Zinnschwamm, Argentine — erhalten.

Zur Darstellung der Argentine löst man 400 g Zinnchlorür in 6 Liter Wasser, gießt diese Lösung in 4 Liter Natronlauge von 1,33 spezif. Gew., die mit 6 Liter Wasser verdünnt und mit 60 g Cyankalium versetzt ist, stellt in diese Lösung Streifen von Zinkblech und wäscht schließlich den ausgeschiedenen Metallschwamm sorgfältig mit Wasser aus. Hierbei zerfällt letzterer in ein hell weißgraues, sehr beständiges Pulver (G. Buchner).

Sehr ausgedehnt ist die technische Verwendung des Zinns zum Löten, zur Herstellung von Gefäßen, zur Fabrikation von Zinnfolie, sowie zum Überziehen von leicht oxydierbaren Metallen, wie Kupfer, Blei, Eisen (Weißblech) usw. — Verzinnen. Auch in Legierungen mit anderen Metallen findet das Zinn zahlreiche Anwendung. So als Schnelllot, eine Legierung von 1 Tl. Zinn mit $^1/_7$ bis $^1/_2$ Tl. Blei; als unechtes Blattsilber, eine Legierung von Zinn und Zink; als Britanniametall, eine Legierung von 9 Tln. Zinn und 1 Tl. Antimon; als Spiegelbelag, ein Amalgam von Zinn mit Quecksilber; als Bronze, als Kanonen- und Glockenmetall, Legierungen von Kupfer, Zinn und Zink (s. unter Kupfer).

Das Verzinnen kupferner Kessel usw. geschieht in der Weise, daß man dieselben erhitzt, etwas Salmiak oder salmiakhaltige Chlorzinklösung (Lötwasser) und dann geschmolzenes Zinn einträgt, und letzteres schließlich durch Verreiben mit Werg verteilt.

Das Verzinnen auf nassem Wege geschieht meist in der Weise, daß man die zu verzinnenden Metalle in eine Lösung von Zinnchlorür und Zinnchlorid bringt, die mit Weinstein, Alaun, Kochsalz usw. versetzt ist. Bisweilen müssen die zu verzinnenden Gegenstände in diesen Bädern noch mit einem Zinkdraht in Berührung gebracht werden.

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn liefert zwei Reihen von Verbindungen, je nachdem es als zwei- oder als vierwertiges Element auftritt. Die von dem zweiwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen werden als Zinnoxydul- oder als Stannoverbindungen, die von dem vierwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen als Zinnoxyd- oder als Stanniverbindungen bezeichnet, z. B.:

$$\underbrace{\overset{II}{Sn}Cl^2,\ \overset{II}{Sn}O,\ \overset{II}{Sn}S}_{\text{Stannoverbindungen}} \qquad \underbrace{\overset{IV}{Sn}Cl^4,\ \overset{IV}{Sn}O^2,\ \overset{IV}{Sn}S^2}_{\text{Stanniverbindungen.}}$$

Die Stannoverbindungen besitzen starkes Reduktionsvermögen; infolgedessen scheiden sie aus den Verbindungen des Quecksilbers, Platins und Goldes die Metalle, aus seleniger Säurelösung Selen ab; Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze verwandelt. Schwefelwasserstoff erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür: SnS, unlöslich in farblosem, löslich in gelbem Schwefelammonium (vgl. S. 508). Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak, Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen weißes Zinnhydroxydul: $Sn(OH)^2$, welches in einem Überschusse der beiden ersten Fällungsmittel löslich ist.

Die Stanniverbindungen wirken nicht reduzierend; Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid: SnS^2, unlöslich in Ammoniumcarbonat, löslich in farblosem und in gelbem Schwefelammonium, sowie in erwärmter starker Salzsäure. Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Kaliumcarbonat scheiden weißes Zinnhydroxyd: $Sn(OH)^4$, ab, welches sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Ammoniak, Ammonium- und Natriumcarbonat scheiden ebenfalls weißes Zinnhydroxyd ab, dasselbe wird jedoch nur von letzterem Fällungsmittel zum Teil, von den beiden anderen gar nicht gelöst. Natriumsulfat und Ammoniumnitrat scheiden in der Wärme aus nicht zu sauren Lösungen der Stanniverbindungen weißes Zinnhydroxyd aus.

Metallisches Zink scheidet aus den salzsäurehaltigen Lösungen der Stanno- und der Stanniverbindungen schwammiges Zinn ab.

Das Zinn besitzt in den Stannoverbindungen nur wenig Neigung, zweiwertige Kationen $Sn^{\cdot\cdot}$ zu bilden, noch geringer ist die Neigung in den Stanniverbindungen, vierwertige Kationen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu liefern. Stanno- und Stannisalze werden durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten; dieselben reagieren daher stark sauer. Die Hydroxyde beider Verbindungsreihen sind sowohl schwache Kationen-, als auch Anionenbildner, da sie sowohl den Charakter schwacher Basen, als auch den schwacher Säuren tragen.

Eine Wasserstoffverbindung des Zinns ist bisher nicht bekannt. Mit Chlor liefert dasselbe durch direkte Vereinigung zwei Verbindungen:

$SnCl^2$: Zinnchlorür oder Zinndichlorid,
$SnCl^4$: Zinnchlorid oder Zinntetrachlorid.

Zinnchlorür: $SnCl^2 + 2H^2O$.

Syn.: *Stannum chloratum crystallisatum.*

Das Zinnchlorür — Zinnsalz —, welches Pelletier 1792 von anderen Zinnverbindungen unterschied, wird gewonnen durch Lösen von zerkleinertem

Zinn — Drehspänen oder granuliertem[1]) Zinn — in Salzsäure unter Anwendung von Wärme. 1 Tl. Zinn ist zu diesem Zwecke in einem mit Trichter zu bedeckenden Kolben mit 4 Tln. Salzsäure von 25 Proz., der wenige Tropfen Platinchloridlösung zugefügt sind, zunächst im Wasserbade, dann auf dem Sandbade zu erhitzen. Läßt die Einwirkung der Salzsäure nach, so läßt man absetzen, gießt die Lösung klar ab, filtriert den Rest nötigenfalls durch Asbest und dampft zur Kristallisation ein. Die ausgeschiedenen Kristalle läßt man auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter vollständig abtropfen, preßt sie zwischen porösen Steinen oder Tonplatten und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur:

$$Sn + 2HCl = SnCl^2 + 2H.$$

Im großen bedient man sich hierzu kupferner Kessel, welche bei einem Überschuß von Zinn nicht angegriffen werden (Bucholz, 1770—1818).

Eigenschaften. Das kristallisierte Zinnchlorür bildet farblose, monokline Prismen von saurer Reaktion. Vorsichtig auf 100° erhitzt, verliert es sein Kristallwasser und verwandelt sich in eine weiße, kristallinische Masse, welche bei 250° schmilzt und bei 606° fast ohne Zersetzung destilliert. In salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol ist das Zinnchlorür leicht löslich. Durch viel Wasser wird es jedoch unter Bildung eines basischen Chlorids zersetzt. Salzsäurezusatz verhindert diese Zersetzung. Auch beim Aufbewahren an der Luft erleidet das Zinnchlorür eine Veränderung, indem es Sauerstoff aufnimmt und sich in Zinnchlorid und in ein in Wasser unlösliches weißes Oxychlorür verwandelt:

$$3SnCl^2 + O = SnCl^4 + Sn^2OCl^2.$$

Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reduktionsmittel; dieser Eigenschaft verdankt es seine Anwendung als Reagens auf Quecksilber, Arsen usw., sowie seine Verwendung zum Desoxydieren in der Färberei. Auch als Beizmittel findet dasselbe in der Cochenille- und Krappfärberei ausgedehnte Anwendung. Mit den Chloriden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle vereinigt sich das Zinnchlorür zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, z. B.: $SnCl^2 + 2KCl + H^2O$; $SnCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$; $SnCl^2 + BaCl^2 + 4H^2O$.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zinnchlorürs ergibt sich teilweise schon durch das Äußere: die vollständig wasserhelle Farbe und das Fehlen jedes milchigen Ansehens.

Als weiteres Kennzeichen der Reinheit dient die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; die Abwesenheit schwefelsaurer Salze — Prüfung der salzsauren, wässerigen Lösung mit Chlorbaryum —, sowie das Fehlen grober Verfälschungen, wie Chlornatrium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat usw. Das Vorhandensein letzterer Verunreinigungen erkennt man entweder auf die Weise, daß man das Zinn aus der salzsauren, wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das Filtrat dann eindampft, wobei kein oder doch nur ein ganz verschwindend kleiner Rückstand verbleiben darf, oder daß man 2 g Zinnchlorür in einem Becherglase mit 10 g absolutem Alkohol übergießt und einige Tropfen Salzsäure zugibt. Nach Verlauf von fünf Minuten muß eine vollständig klare Lösung resultieren, vorausgesetzt, daß man während dieser Zeit die Mischung häufig umgerührt hat.

---

[1]) Man halte eine Zinnstange in die Flamme eines Bunsenbrenners und lasse die Tropfen des geschmolzenen Zinns in kaltes Wasser fallen oder gieße geschmolzenes Zinn in einem dünnen Strahle unter Umrühren in kaltes Wasser.

Spezifisches Gewicht wässeriger Zinnchlorürlösung bei 15°C nach Gerlach.

Prozent $SnCl^2 + 2H^2O$	Spezif. Gew.	Prozent $SnCl^2 + 2H^2O$	Spezif. Gew.	Prozent $SnCl^2 + 2H^2O$	Spezif. Gew.
1	1,007	9	1,061	25	1,1855
2	1,013	10	1,0684	30	1,2300
3	1,020	11	1,076	35	1,2779
4	1,026	12	1,083	40	1,3298
5	1,0331	13	1,090	45	1,3850
6	1,040	14	1,097	50	1,4451
7	1,047	15	1,105	55	1,5106
8	1,054	20	1,1442	60	1,5823

Bettendorfsches Reagens.

Syn.: *Solutio Stanni chlorati, Pharm. germ., Ed. IV.*

Dieses empfindliche, von A. Bettendorf 1869 empfohlene Reagens auf Arsen (vgl. S. 215) ist eine sehr konzentrierte, mit Chlorwasserstoffgas vollständig gesättigte Auflösung von Zinnchlorür.

Darstellung. 5 Tle. kristallisierten Zinnchlorürs werden in einer Flasche mit 1 Tl. offizineller Salzsäure zu einem Brei angeschüttelt und letzterer alsdann unter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas, welches durch Leiten durch Schwefelsäure getrocknet ist (vgl. S. 252), vollständig gesättigt. In dem Maße, wie die Sättigung vorschreitet, löst sich das Zinnchlorür vollständig auf. Es ist zweckmäßig, die Sättigung unter Druck vorzunehmen. Zu diesem Zwecke verschließt man die Flasche, welche den Zinnchlorürbrei enthält, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen eine Öffnung das in den Brei tief eintauchende Gaszuleitungsrohr und in dessen andere Öffnung eine 50 ccm-Pipette derartig eingepaßt ist, daß der mit der Marke versehene Teil 0,5 bis 1 cm tief eintaucht. Diese Pipette ist jedoch erst dann in den Brei einzusenken, wenn das Chlorwasserstoffgas vollständig absorbiert wird. Die vollständige Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff macht sich dadurch bemerkbar, daß letzterer aus der Spitze der Pipette reichlich entweicht. Hierauf läßt man die erzielte Lösung, gut verschlossen, absetzen, gießt dann dieselbe klar ab und filtriert die letzten Anteile durch Asbest. An Stelle des kristallisierten Zinnchlorürs läßt sich zur Darstellung des Bettendorfschen Reagens auch eine Lösung von Zinn in Salzsäure (s. S. 514), die zuvor bis zum spezif. Gew. 1,95 bis 2,0 im Wasserbade konzentriert ist, verwenden.

Diese Zinnchlorürlösung werde in kleinen, gut mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Bettendorfsche Reagens bildet eine fast farblose oder kaum blaßgelblich gefärbte, lichtbrechende, stark rauchende Flüssigkeit von mindestens 1,90 spezif. Gew. Die auf Arsen zu prüfenden Lösungen müssen frei sein von Salpetersäure und anderen oxydierend wirkenden Stoffen. Zum Nachweis von Arsen mische man 1 Vol. der zu prüfenden Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volum des Reagens und lasse die Mischung wenigstens eine

Stunde lang in der Kälte oder 1/2 Stunde lang in der Wärme stehen. Ist die zu prüfende Lösung schwefelsäurehaltig, so lasse man das Bettendorfsche Reagens nur bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, da in der Wärme Schwefelwasserstoff, bezüglich Zinnsulfür gebildet wird. Die Anwesenheit von Arsenverbindungen macht sich durch eine allmählich eintretende Braunfärbung oder durch eine Abscheidung von braunen, aus zinnhaltigem Arsen bestehenden Flocken bemerkbar, z. B.:

$$As^2O^3 + 3\,SnCl^2 + 6\,HCl = 2\,As + 3\,SnCl^4 + 3\,H^2O.$$

Auf Antimonverbindungen ist das Bettendorfsche Reagens ohne Einwirkung. Für quecksilber-, selen- und tellurhaltige Verbindungen ist dasselbe zum Nachweis von Arsen nicht anwendbar, da aus denselben Quecksilber, Selen und Tellur ausgeschieden wird.

Durch das Bettendorfsche Reagens läßt sich noch 0,1 mg Arsen sicher nachweisen.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Bettendorfschen Reagens ergibt sich außer durch obige Eigenschaften noch durch folgende Reaktionen: In der zehnfachen Menge Alkohol sei es klar löslich und trete auch nach einstündigem Stehen keine Trübung ein; die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Chlorbaryumlösung auch nach Verlauf von 10 Minuten nicht getrübt.

Zinnchlorid: $SnCl^4$, *Spiritus fumans Libavii*. Diese von Libavius bereits 1605 beschriebene Verbindung wird erhalten durch Erhitzen von entwässertem Zinnchlorür (s. S. 514) in einem trockenen Chlorstrom, welchen man durch den Tubus einer direkt mit Vorlage versehenen Retorte in das in derselben im Sandbade geschmolzene Salz einleitet, und schließliches Rektifizieren der überdestillierten Flüssigkeit über etwas Zinnfeile. Bequemer läßt sich das Zinnchlorid, namentlich in kleinerer Menge, durch Destillation eines innigen Gemisches aus 1 Tl. Zinnfeile oder 1½ Tln. entwässerten Zinnchlorürs und 4 bis 5 Tln. Quecksilberchlorids in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhalten.

Um das Zinnchlorid im großen darzustellen, füllt man ein 5 bis 6 cm weites und 75 bis 100 cm langes, unten geschlossenes Glasrohr mit Zinngranalien und verschließt dasselbe mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen eine Bohrung ein Rückflußkühler, in dessen andere Bohrung das bis auf den Boden reichende Chlorzuleitungsrohr eingepaßt ist. Hierauf gießt man in das Rohr so viel fertiges Zinnchlorid, daß das Chlorzuleitungsrohr eben darin eintaucht, und leitet dann bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlorgas ein. Das Chlor wird unter diesen Bedingungen vollständig absorbiert. In dem Maße, wie sich die Zinnchloridschicht vermehrt, ist das Chloreinleitungsrohr etwas herauszuziehen. Der Rückflußkühler ist erst dann nötig, wenn sich der Apparat bereits mit großen Mengen Zinnchlorids angefüllt hat. Das hierdurch gebildete Zinnchlorid ist schließlich in eine Retorte zu gießen und durch Destillation zu reinigen (R. Lorenz).

Eigenschaften. Das Zinnchlorid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 2,284 bei 15° und dem Siedepunkt 114° C. Bei —33° C erstarrt dieselbe. Mit 1/3 Gewicht Wasser gemischt, erstarrt das Zinnchlorid zu einer kristallinischen Masse: $SnCl^4 + 5\,H^2O$ — Zinnbutter, *Butyrum stanni* —. Außer diesem Hydrat existieren auch

noch Verbindungen mit 3, 4 und 8 Mol. H^2O. Durch viel Wasser und gleichzeitiges Erwärmen tritt eine Zersetzung ein, indem Chlorwasserstoff und Zinnsäure gebildet werden:

$$SnCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2SnO^3.$$

Versetzt man 100 Tle. Zinnchlorid mit 41,64 Tln. Wasser und sättigt diese Mischung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so erstarrt die Masse beim Abkühlen auf 0° zu blätterigen, bei 19,2° C schmelzenden Kristallen von Zinnchlorid-Chlorwasserstoffsäure: $H^2SnCl^6 + 6H^2O$ (Seubert).

Auch das Zinnchlorid findet in der Färberei unter dem Namen Zinnsolution, Komposition, Physik usw. als Beize Verwendung, und zwar in Form von Flüssigkeiten, welche man durch Lösen von Zinn in Königswasser bereitet. Mit den Chloriden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle verbindet sich das Zinnchlorid zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, z. B.: $SnCl^4 + 2KCl$; $SnCl^4 + 2NaCl + 6H^2O$; $SnCl^4 + CaCl^2 + 6H^2O$.

Eine in Oktaedern oder Würfeln kristallisierende Doppelverbindung des Zinnchlorids mit Chlorammonium: $SnCl^4 + 2NH^4Cl$, ist in der Färberei unter dem Namen Pinksalz im Gebrauch.

Die Verbindungen des Zinns mit Brom und Jod entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung und den Eigenschaften. Sie sind in ähnlicher Weise wie jene zu bereiten.

Zinnbromür: $SnBr^2 + H^2O$, durch Lösen von Zinn in Bromwasserstoffsäure bereitet, bildet farblose Nadeln. Das Doppelsalz: $SnBr^2 + 2NH^4Br + H^2O$, kristallisiert ebenfalls in Nadeln.

Zinnbromid: $SnBr^4$, bei Einwirkung von Brom auf Zinn bei gewöhnlicher Temperatur entstehend, bildet eine weiße, perlmutterglänzende, sublimierbare, zerfließliche Masse, die bei 33° C schmilzt und bei 201° C siedet. Das Hydrat: $SnBr^4 + 4H^2O$, bildet glänzende Kristalle (Raymann, Preis). Die Zinnbromid-Bromwasserstoffsäure: $H^2SnBr^6 + 8H^2O$, bildet gelbe Nadeln oder Tafeln.

Zinnjodür: SnJ^2, scheidet sich in gelbroten, nadelförmigen Kristallen aus beim Vermischen von erwärmter, konzentrierter Zinnchlorürlösung mit Jodkaliumlösung in geringem Überschuß. Zinnjodid: SnJ^4, entsteht durch Eintragen von 4 Tln. Jod zu 1 Tl. Zinnfeile und 6 Tln. Schwefelkohlenstoff. Rote Oktaeder, welche bei 146° C schmelzen und bei 295° C sieden (Schneider).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinns.

Zinnoxydul, Zinnmonoxyd: SnO, wird als braunschwarzes Pulver durch Erhitzen von Zinnoxydulhydrat: $Sn(OH)^2$, im Kohlensäurestrome, oder als schwarze, kristallinische Masse durch Kochen des Zinnoxydulhydrats mit wenig verdünnter Kalilauge erhalten. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Zinnoxyd: SnO^2 (Berzelius, Fremy).

Zinnhydroxydul, Zinnmonoxydhydrat: $Sn(OH)^2$ bzw. $Sn^2O(OH)^2$, entsteht als weißer, in Kalium- und Natriumhydroxyd löslicher Niederschlag bei der Fällung von Zinnchlorürlösung mit Natriumcarbonatlösung.

Das Zinnoxydul hat schwach saure und schwach basische Eigenschaften; infolge letzterer Eigenschaft liefert es mit Säuren einige wenig beständige Salze.

Stannosulfat: $SnSO^4$. Nadelförmige, leicht lösliche Kristalle, durch Lösen von überschüssigem Zinn in konzentrierter Schwefelsäure darstellbar.

Bancrofts Beizmittel ist eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Zinnchlorür. **Stannophosphat:** $Sn^3(PO^4)^2$, weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, darzustellen durch Fällen einer konzentrierten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat mit neutraler Zinnchlorürlösung. **Stannonitrat:** $Sn(NO^3)^2$, durch Lösen von Zinnhydroxydul oder von Zinn in kalter, sehr verdünnter Salpetersäure zu erhalten. Die Lösung, welche bei — 20° C Kristalle abscheidet. zersetzt sich leicht, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheiden von Metazinnsäure: H^2SnO^3.

Zinnoxyd, Zinndioxyd: SnO^2.

Syn.: *Stannum oxydatum, Cinis stanni, Cinis Jovis*, Zinnasche.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur in derben oder kugeligen Massen oder in schwarzbraunen, glänzenden, quadratischen Kristallen als Zinnstein vor. Künstlich wird es als ein weißes, amorphes Pulver durch Glühen der Zinnhydroxyde (Zinnsäuren) oder durch Erhitzen von Zinn an der Luft erhalten. Das künstlich bereitete, amorphe Zinnoxyd läßt sich durch Glühen in einem Salzsäurestrome oder durch Schmelzen mit Borax auch in quadratische Kristalle überführen. Von Säuren wird das Zinnoxyd nicht angegriffen, ebensowenig durch schmelzendes saures Kaliumsulfat. Durch schmelzendes Natriumhydroxyd wird das Zinnoxyd in zinnsaures Natrium: Na^2SnO^3, durch Schmelzen mit Soda und Schwefel in sulfozinnsaures Natrium: Na^2SnS^3, verwandelt (vgl. S. 510). Durch mehrstündiges Glühen im Wasserstoffstrome wird der sehr fein gepulverte Zinnstein zu Zinn reduziert. Das Zinnoxyd findet als Poliermittel Anwendung.

Zinnhydroxyd, Zinnoxydhydrat, Zinnsäure.

Das Zinnoxydhydrat oder die Zinnsäure ist in zwei Modifikationen bekannt, welche man als Alphazinnsäure und als Metazinnsäure bezeichnet (Berzelius, Fremy, Weber u. a.).

Ortho- oder Alphazinnsäure wird als ein weißer, voluminöser, Lackmuspapier rötender Niederschlag erhalten durch Zusatz von Ammoniak- oder Natriumcarbonatlösung zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser. Dieser Niederschlag scheint lufttrocken die Zusammensetzung $H^4SnO^4 = Sn(OH)^4$, über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $H^2SnO^3 = SnO(OH)^2$ zu haben. In Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, sowie in verdünnter Kali- oder Natronlauge ist die Alphazinnsäure leicht löslich. Beim längeren Verweilen unter Wasser, beim Kochen, sowie beim Trocknen geht sie in die in Säuren unlösliche Metazinnsäure über. Wasserstoffsuperoxyd führt frisch gefällte Orthozinnsäure in eine kleisterartige Masse über, die sich beim Trocknen im Exsikkator in ein weißes, amorphes Pulver: Überzinnsäure, Perzinnsäure: $HSnO^4 + 2H^2O$, verwandelt (Tanatar). Im wasserlöslichen, kolloidalen Zustande resultiert die Alphazinnsäure, wenn eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von zinnsaurem Natrium: Na^2SnO^3, der Dialyse unterworfen wird (Graham).

Metazinnsäure bildet sich als ein weißes Pulver bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,35 bis 1,40. Derselben kommt nach R. Lorenz lufttrocken ebenfalls die Formel $H^4SnO^4 = Sn(OH)^4$, nach dem Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung $H^2SnO^3 = SnO(OH)^2$, vielleicht auch $[H^2SnO^3]^5$ zu. In Wasser, in Salpetersäure, in Salzsäure, in verdünnter Schwefelsäure, ebenso in überschüssiger Natronlauge ist die Metazinnsäure unlöslich, jedoch wird sie von starker Salzsäure in ein Hydrochlorid verwandelt, welches in Salzsäure unlöslich ist, sich aber nach dem Auswaschen in reinem Wasser löst. Ebenso entsteht bei der Behandlung der

frisch bereiteten Metazinnsäure mit Natronlauge eine in reinem Wasser lösliche, in Natronlauge unlösliche Verbindung.

Geglüht, liefern beide Zinnsäuren Zinnoxyd: SnO^2.

Die Kenntnis der beiden Zinnsäuren ist noch eine lückenhafte. Die Verschiedenheiten, welche sie in ihren Eigenschaften zeigen, sind anscheinend nicht auf ihren verschiedenen Wassergehalt, vielleicht aber auf ihre Verschiedenheit in der Molekulargröße zurückzuführen.

Die Zinnoxydhydrate haben die Eigenschaften schwacher Säuren; das Alphazinnoxydhydrat zeigt jedoch auch schwach basische Eigenschaften, infolgedessen liefert es auch leicht zersetzbare Verbindungen mit Säuren — Stannisalze oder Zinnoxydsalze —. Die letzteren Verbindungen entstehen bei der Einwirkung der betreffenden Säuren auf Alphazinnsäure. Stanniphosphat und Stanniarsenat wird auch gebildet, wenn eine salpetersäurehaltige Lösung von Phosphorsäure oder Arsensäure mit metallischem Zinn im Überschuß erwärmt wird.

Die Zinnsäuresalze oder Stannate sind bis auf die Alkalisalze in Wasser unlöslich. Letztere entstehen beim Zusammenschmelzen von Metazinnsäure oder von Zinnoxyd mit Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die in Wasser unlöslichen Stannate der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle werden durch Wechselwirkung der Alkalistannate und der entsprechenden Salze dargestellt.

Das in farblosen, in Wasser mit stark alkalischer Reaktion leicht löslichen, hexagonalen Prismen kristallisierende Natriumstannat: $Na^2SnO^3 + 3H^2O$, findet als Präpariersalz in der Kattundruckerei Anwendung. Das Kaliumstannat hat die entsprechende Zusammensetzung: $K^2SnO^3 + 3H^2O$; es bildet farblose, monokline Kristalle.

Schwefelverbindungen des Zinns.

Zinnsulfür: SnS, wird durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als eine bleigraue, kristallinische Masse, oder durch Fällung einer Zinnoxydulsalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer, amorpher Niederschlag erhalten. Wird dieses amorphe Zinnsulfür in geschmolzenes Zinnchlorür eingetragen und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, so erhält man das Zinnsulfür in bleigrauen Kristallblättchen (Schneider). In konzentrierter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium ist das Zinnsulfür unlöslich — Unterschied vom Zinnsulfid —, dagegen darin löslich auf Zusatz von Schwefel oder von gelbem Schwefelammonium. Hierdurch wird das Zinnsulfür zunächst in Zinnsulfid: SnS^2, verwandelt, welches sich dann als Zinnsulfid-Schwefelammonium Ammoniumsulfostannat: $(NH^4)^2SnS^3$, auflöst (s. S. 508).

Zinnsulfid: SnS^2. Das Zweifach-Schwefelzinn entsteht als ein gelber, amorpher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorid. Auf trockenem Wege wird das Zinnsulfid in stark glänzenden, goldgelben Schuppen — Musivgold — erhalten, wenn man Zinnamalgam, bereitet aus 4 Tln. Zinn und 2 Tln. Quecksilber, mit $2^1/_3$ Tln. Schwefel und 2 Tln. Salmiak mischt und das Ganze vorsichtig erhitzt (Woulf).

Bei starker Glühhitze wird das Zinnsulfid in Zinnsulfür und Schwefel zerlegt. Von Schwefelammonium und anderen Hydrosulfiden wird das Zinnsulfid leicht unter Bildung von Sulfostannaten gelöst, aus deren Lösungen es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird (s. S. 508). Kali- und Natronlauge lösen das Zinnsulfid unter Bildung von Alkalisulfostannat

und Alkalistannat. Salzsäure löst nur das gefällte Zinnsulfid zu Zinnchlorid auf unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, greift dagegen das kristallisierte Zinnsulfid kaum an. Ebensowenig wird letzteres von Salpetersäure verändert, während die amorphe Verbindung dadurch leicht in Metazinnsäure umgewandelt wird.

Phosphorzinn: Sn^3P^4, entsteht als silberweiße, spröde Metallmasse beim Erhitzen von fein verteiltem Zinn im Phosphordampf. Salpetersäure greift dasselbe nicht an, Salzsäure löst es leicht auf. Ein duktiles Phosphorzinn entsteht beim Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn oder beim Zusammenschmelzen von Zinn, Metaphosphorsäure und Kohle. Das Phosphorzinn dient zur Darstellung von Phosphorbronze.

Titan, Ti.

Atomgewicht: 48,1 (*47,7 H = 1*), vierwertig.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, im Titaneisen entdeckt und bald darauf von Klaproth (1794) im Rutil nachgewiesen. Das Titan kommt in der Natur sehr verbreitet, jedoch nirgends in größerer Menge vor. Es findet sich nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit anderen Elementen. Die wichtigeren Titanmineralien sind: Rutil, Brookit und Anatas, welche aus Titansäureanhydrid bestehen; Titaneisen, welches, je nachdem es kristallisiert, in Körnern oder als Sand vorkommt, aus titansaurem Eisenoxydul: $FeTiO^3$, mit größeren oder geringeren Mengen von Eisenoxyd besteht; Titanit oder Sphen: $CaSiO^3 + TiO^2$; Perowskit: $CaTiO^3$ usw. Geringe Mengen von Titan sind in vielen Mineralien (Saphir, Bauxit, Quarz) und Gesteinsarten, sowie in der Ackererde und vielleicht auch in den Pflanzen und in dem Tierkörper enthalten. Die infolge eines geringen Titangehaltes der Eisenerze sich häufig in den Hochöfen findenden kupferroten Würfel, welche man früher für reines Titan hielt, bestehen aus Cyanstickstofftitan: Ti^5N^4C (Wöhler), $2TiC + 4Ti^3N^2$ (Joly). Das Titanmetall ist ein graues, in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure lösliches Pulver, welches, an der Luft erhitzt, zu Titansäureanhydrid verbrennt.

Titantetrachlorid: $TiCl^4$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,76 bei 0° und vom Siedepunkt 136°, darstellbar durch Glühen eines Gemisches von Rutil und Kohle im Chlorstrom. Ein Titanhexachlorid: Ti^2Cl^6, wird in Gestalt glänzender, violetter Schuppen erhalten durch schwaches Glühen eines Gemenges von $TiCl^4$-Dampf und Wasserstoff; bei stärkerem Glühen zerfällt das Titanhexachlorid in schwarzes, sehr schwer flüchtiges, hygroskopisches Titandichlorid: $TiCl^2$, und Titantetrachlorid: $TiCl^4$.

Titansäureanhydrid: TiO^2, findet sich in der Natur in trimorpher Gestalt, als Rutil und Anatas (in Formen des quadratischen Systems), sowie als Brookit (rhombisch). Künstlich, durch Glühen der Titansäure bereitet, ist dasselbe ein weißes, unschmelzbares Pulver, welches bei anhaltendem Glühen dichter wird, sich zunächst gelb und schließlich braun färbt und hierdurch in die Form des Rutils übergeht. Auch in der Form des Anatas und Brookits läßt sich das Titansäureanhydrid künstlich darstellen. In Säuren ist das Titansäureanhydrid nahezu unlöslich. Im Wasserstoffstrom geglüht, geht das Titansäureanhydrid in schwarzes Titansesquioxyd: Ti^2O^3, über.

Orthotitansäure: $H^4TiO^4 = Ti(OH)^4$, entsteht als weißes Pulver durch Fällung der salzsauren Lösung einer Titansäureverbindung mit Ammoniak. Beim Trocknen geht dieselbe in Metatitansäure: H^2TiO^3, über. In der Siedehitze scheidet sich die Titansäure aus nicht zu sauren Lösungen, namentlich den schwefelsauren, als in Säuren unlösliche — konzentrierte Schwefelsäure ausgenommen — Polytitansäure: $[xH^2TiO^3 - yH^2O]$, ab. Metallisches Zink oder Zinn (Stanniol) scheidet aus der salzsauren Lösung der Titansäure Titansesquioxyd ab, welches zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmählich aber sich als violettes Pulver absetzt. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht; Schwefelammonium scheidet weiße Titansäure ab. Reine Titansäure färbt die erkaltete Phosphorsalzperle, nach anhaltendem Erhitzen in der reduzierenden Lötrohrflamme, violett. Ein Zusatz von etwas Zinn beschleunigt die Färbung. Dieselbe verschwindet wieder in der Oxydationsflamme. Eisenhaltige Titansäure färbt die Phosphorsalzperle in der reduzierenden Lötrohrflamme blutrot. Wasserstoffsuperoxyd ruft in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung der Titansäure eine intensiv gelbe bis tief orangerote Färbung hervor.

Unlösliche Titanverbindungen werden durch längeres Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (1 : 6) aufgeschlossen. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit viel kaltem Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, geht die Titansäure in Lösung; bei längerem Kochen scheidet sich alsdann aus letzterer unlösliche Polytitansäure ab.

Die Titansäure trägt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als auch den einer schwachen Base; sie verbindet sich daher sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu Salzen.

Zirkonium, Zr.

Atomgewicht: 90,6 (*89,9 H = 1*), vierwertig.

Das Zirkonium wurde im Jahre 1824 von Berzelius entdeckt. Das Zirkonium findet sich in der Natur nur sehr selten, und zwar fast immer als Silicat, so z. B. in dem Zirkon: $ZrSiO^4$ (Hyacinth), und in einigen anderen Mineralien. Das Metall ist im amorphen Zustande ein schwarzes, beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennendes Pulver. Kristallisiert, bildet es spröde, dem Antimon ähnliche, glänzende Blätter vom spezif. Gew. 4,15. Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Metall nur schwierig angegriffen, leichter von Königswasser oder Flußsäure. Die Verbindungen des Zirkons gleichen denen des Zinns und Titans in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften. Das Zirkonsäurehydrat ist in einem Überschuß von Ammoniumcarbonat, selbst bei Gegenwart von Schwefelammonium, löslich.

Thorium, Th.

Atomgewicht: 232,5 (*230,8 H = 1*), vierwertig.

Das Thoriummetall ist von Berzelius im Jahre 1845 entdeckt worden. Das Thorium findet sich nur selten in der Natur. In Norwegen kommt es als Silicat im Thorit und Orangit vor; in noch größerer Menge findet es sich als Phosphat in Begleitung von Cer und Lanthan im Monazit (s. unten); kleinere Mengen kommen in Verbindung mit Niobsäure und Titansäure, sowie verschiedenen anderen Stoffen im Pyrochlor, Aschynit und anderen Mineralien vor. Das Metall bildet graue, sechsseitige Tafeln vom spezif. Gew. 11,0 oder ein dunkelgraues, unschmelzbares, an der Luft mit starkem Glanze verbrennendes Pulver, welches leicht von Königswasser, schwieriger

von Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird. Salpetersäure und Ätzalkalien sind ohne Einwirkung auf das Thorium.

Die Verbindungen des Thors entsprechen denen des Zinns und des Titans. Das **Thordioxyd**: ThO^2, welches isomorph mit **Urandioxyd** ist (Thorerde), wird aus verdünnter, salzsaurer Lösung durch Oxalsäure als oxalsaures Thor gefällt, welches selbst in Salzsäure von 10 Proz. unlöslich ist. Die Thorverbindungen zeigen **Radioaktivität** (s. Uran).

Von den Salzen des Thors findet das **Thornitrat**: $Th(NO^3)^4$, zur Herstellung der „Glühstrümpfe" für das **Gasglühlicht** eine ausgedehnte Verwendung. Dieses, namentlich aus **Monazit** und **Monazitsand**, welcher sich in beträchtlichen Lagern in Brasilien und besonders in Nord-Karolina findet, dargestellte Salz kristallisiert je nach der Temperatur mit 12 bzw. 6 Mol. H^2O in sehr leicht löslichen, farblosen Tafeln oder Oktaedern, die dem quadratischen System angehören.

Die als „**Edelerden**" zusammengefaßten Oxyde des **Thoriums**, **Zirkons**, **Cers**, **Lanthans**, **Didyms**, **Yttriums**, **Erbiums**, **Niobs** usw. zeigen die Eigentümlichkeit, die ihnen zugeführte Wärme zum bei weitem größten Teile in Licht umzusetzen und dabei eine sehr lange Glut unverändert und unbeschadet dieser Eigenschaft auszuhalten. Der Zustand des Weißglühens stellt sich bei diesen Edelerden schon bei Temperaturen ein, die weit unter 1500° C, der gewöhnlichen Weißgluttemperatur, liegen. Die Farbe und die Intensität des mit Hilfe dieser Edelerden erzielten Lichtes ist je nach der Natur und dem Mischungsverhältnis derselben eine verschiedene. **Thorerde** liefert nach **Mackean** ein bläulich-weißes Licht, dessen Intensität = 27,14 Normal-Paraffinkerzen = 31,56 **Hefner-Licht** ist; **Lanthanerde** gibt weißes Licht von 28,32 H.-L., **Yttererde** gelblich-weißes Licht von 22,95 H.-L., **Zirkonerde** weißes Licht von 15,36 H.-L., **Cererde** rötliches Licht von 5,02 H.-L. (H.-L. = Hefner-Licht; ein H.-L. = 0,81 deutsche Normal-Paraffinkerzen).

Das Gasglühlicht hat durch die Mitverwendung der Thorerde zur Herstellung der Glühkörper eine wesentliche Verbesserung erfahren, indem hierdurch der grüne Farbenton, welchen das **Auer**sche Glühlicht anfänglich zeigte, nahezu vollständig beseitigt ist. Die Herstellung der Glühkörper — **Glühstrümpfe** — geschieht in der Weise, daß ein strumpfartiges, feinmaschiges Baumwollengewebe zunächst mit einer 30 prozentigen wässerigen Lösung der Nitrate der Edelerden bzw. des etwa 1 Proz. Cernitrat enthaltenden Thoriumnitrats, die mit Ammoniumnitrat versetzt ist, imprägniert, das Gewebe alsdann getrocknet und schließlich vorsichtig geglüht wird, wodurch die Erden (etwa 0,5 g) in der Form des ursprünglichen Gewebes auf einer Oberfläche von 25 qcm zurückbleiben.

Nach **White** und **Traver** liegt in den Cer-Thoroxydglühstrümpfen eine feste Lösung des Ceroxyds im Thoroxyd vor, welche ganz besonders die Fähigkeit besitzt, Wärme in Licht umzuwandeln.

Wie in vorstehendem erörtert ist, besitzt das Hydroxyd des Zinns sowohl den Charakter einer schwachen Base als auch den einer schwachen Säure. Dasselbe gilt für das Titanhydroxyd und auch für das Zirkonhydroxyd, dagegen zeigt das Thorhydroxyd nicht mehr die Eigenschaften einer schwachen Säure, sondern nur die einer schwachen Base.

Germanium, Ge.

Atomgewicht: 72,5 (*71,9 H = 1*), zwei- und vierwertig.

Das Germanium ist von Cl. Winkler in Freiberg im Jahre 1886 im **Argyrodit**, einem auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg vorkommenden Silbermineral: $3 Ag^2S + GeS^2$, entdeckt worden. Dem Argyrodit steht der in Bolivia vorkommende Confieldit: $4 Ag^2S + GeS^2$, nahe. In geringer Menge kommt dasselbe auch im Euxenit und im Samarskit vor. Das Germanium ist identisch mit dem hypothetischen Ekasilicium, welches bereits 1871 von Mendelejeff durch das periodische Gesetz prognostiziert wurde. In seinen Eigenschaften stellt sich das Germanium den Elementen der Zinngruppe zur Seite, obschon es in mancher Beziehung auch an das Antimon erinnert.

Das Germanium ist ein sprödes, grauweißes, stark glänzendes Metall, welches unter starker Volumvermehrung in Oktaedern kristallisiert. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 20,4° 5,469. Es schmilzt gegen 900° und verflüchtigt sich sehr merklich schon bei etwas höherer Temperatur. Auf Kohle erhitzt, schmilzt es zu einer glänzenden Kugel, die ähnlich wie das Antimon weißen Rauch ausstößt und weißen Beschlag erzeugt. Salzsäure löst das Germanium nicht, wohl aber Königswasser. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu weißem Germaniumoxyd: GeO^2; konzentrierte Schwefelsäure bildet ein lösliches Sulfat. Konzentrierte Kalilauge ist ohne Einwirkung.

Viele Germaniumverbindungen sind durch Löslichkeit, manche durch Flüchtigkeit ausgezeichnet. Der Flamme erteilen sie keine Färbung, noch verraten sie sich durch eine Spektralreaktion. Zink scheidet das Germanium aus seinen Lösungen langsam als braunen Schlamm ab. Scharfe Reaktionen auf Germanium sind bisher nicht bekannt. Das charakteristischste Verhalten ist die Bildung des weißen Sulfids, GeS^2, bei Zusatz von etwas Schwefelammonium zu einer alkalischen Germaniumlösung und darauf folgendem reichlichen Salzsäurezusatz. Schwefelwasserstoff fällt Germanium nur bei Gegenwart von viel freier Säure als weißes Sulfid. Neutrale oder schwach saure Germaniumoxydlösungen werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, ebensowenig durch Schwefelammonium.

Germaniumchlorür: $GeCl^2$, durch Erhitzen von pulverförmigem Metall in Chlorwasserstoffgas erhalten, bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, die bei 72° C siedet. Germaniumchlorid: $GeCl^4$, durch direkte Vereinigung von Germanium und Chlor gebildet, ist eine farblose, stark rauchende, bei 86° siedende Flüssigkeit von 1,887 spezif. Gew. Germaniumjodid: GeJ^4, ist ein orangefarbenes Pulver.

Germaniumoxydul: GeO, ist ein grauschwarzes Pulver; Germaniumhydroxydul: $Ge(OH)^2$, ein gelber Körper. Die Lösung derselben in Salzsäure wirkt stark reduzierend. Germaniumoxyd: GeO^2, entsteht beim Verbrennen des Metalls in Sauerstoff, beim Rösten des Sulfids, sowie durch Oxydation mit Salpetersäure. Es bildet ein weißes, feuerbeständiges Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist (bei 20° 1:247). Dasselbe besitzt den Charakter eines Säureanhydrids.

Germaniumsulfür: GeS, durch Reduktion von GeS^2 im Wasserstoffstrom erhalten, bildet rotbraune Kriställchen. Durch Fällung einer Lösung von Germaniumoxydul in Salzsäure durch Schwefelwasserstoff resultiert es als rotbrauner Niederschlag. Letzterer ist in Schwefelammonium löslich, dabei in GeS^2 übergehend. Germaniumsulfid: GeS^2, ist ein weißer, in Wasser beträchtlich löslicher, in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher Niederschlag.

Gruppe der Alkalimetalle.

Zu dieser Gruppe gehören fünf einwertige[1]), in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten einander sehr ähnliche, stark elektropositive (s. S. 68 u. 111) Elemente: das Kalium: K, das Natrium: Na, das Lithium: Li, das Rubidium: Rb, und das Cäsium: Cs. Diese Elemente zeichnen sich durch große Weichheit — bei gewöhnlicher Temperatur meist nur Wachskonsistenz —, starken Metallglanz, sehr niedriges spezifisches Gewicht —, mit Ausnahme von Rubidium und Cäsium leichter als Wasser —, niedrigen Schmelzpunkt und eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff aus. Infolge letzterer Eigenschaft oxydieren sie sich mit Leichtigkeit an der Luft, und zersetzen sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden, den sogenannten ätzenden oder kaustischen Alkalien. Diese Hydroxyde charakterisieren sich als starke Basen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, besitzen einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, wirken zerstörend auf die Haut und auf organische Gewebe ein, und zeigen selbst in sehr verdünnter Lösung, infolge starker Ionisierung zu $M^{\cdot}$ ($M = K, Na, Li, Rb, Cs$) und OH', noch eine stark alkalische Reaktion, indem sie rote Lackmustinktur blau, Veilchensaft grün, Curcumatinktur braun färben. Die kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze der Alkalimetalle (Li^2CO^3 und Li^3PO^4 ausgenommen) sind wie die meisten anderen Salze derselben in Wasser leicht löslich; ihre Auflösungen werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert.

Bei aller Ähnlichkeit, welche die Alkalimetalle untereinander zeigen, machen sich doch noch engere Beziehungen zwichen dem Kalium, Rubidium und Cäsium einesteils, und dem Lithium und Natrium anderenteils, bemerkbar: Kalium, Rubidium und Cäsium besitzen noch elektropositiveren Charakter als Lithium und Natrium; die sauren Tartrate und die Chloroplatinate der drei ersteren Metalle sind schwer löslich, die der beiden letzteren leicht löslich in Wasser; die Carbonate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind zerfließlich, die des Natriums und Lithiums luftbeständig. Das Lithium nimmt durch die Schwerlöslichkeit seines Carbonats und Phosphats eine Übergangsstellung zwischen der Gruppe der Alkalimetalle und der der alkalischen Erdmetalle ein.

Die chemische Energie, bzw. die Stärke der Affinität wächst bei den Alkalimetallen mit dem Atomgewicht und dem Atomvolum (Quo-

---

[1]) Rubidium und Cäsium fungieren in ihren Halogenverbindungen auch drei- und fünfwertig.

tienten aus Atomgewicht und spezifischem Gewicht), so daß das Lithium sich am wenigsten, das Cäsium sich am stärksten reaktionsfähig erweist. Das spezifische Gewicht der Alkalimetalle erhöht sich mit dem Wachsen des Atomgewichts derselben, der Schmelzpunkt und anscheinend auch der Siedepunkt erfahren dagegen eine entsprechende Erniedrigung:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7	23	39,1	85,5	132,9
Spezifisches Gewicht	0,594	0,972	0,875	1,52	1,886
Atomvolum	11,8	23,7	47,7	56,2	70,5
Schmelzpunkt	180°	95,6°	62,5°	38,5°	26,5°
Siedepunkt	über 1400°	877,5°	757,5°	696°	670°

Mit den Verbindungen der Alkalimetalle, besonders denen des Kaliums, zeigen die Verbindungen des im freien Zustande nicht bekannten Radikales Ammonium: NH^4, die Ammoniumverbindungen, eine große Ähnlichkeit. Letztere sollen deshalb neben den Verbindungen der Alkalimetalle besprochen werden.

Kalium, K.

Atomgewicht: 39,1 *(38,86 H = 1, 39,15 O = 16)*; einwertig.

Das Kalium wurde als Element erst im Jahre 1807 von Davy durch Zerlegung des Kaliumhydroxyds, mittels des galvanischen Stromes, dargestellt. Bis zu gedachter Zeit wurde das Kaliumhydroxyd für ein Element gehalten.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in der Natur sehr verbreitet vor, jedoch nur in der Gestalt seiner Salze. In Verbindung mit Kieselsäure bildet es einen Bestandteil mancher Mineralien, sowie Gesteine der ältesten Gebirgsformation — Feldspat, Glimmer, Gneis, Granit, Porphyr, Syenit usw. —. Durch Verwitterung dieser Mineralien und Gesteine gelangt das kieselsaure Kalium in die lockeren, kultivierbaren Erdschichten — die Ackererde — und aus dieser in Gestalt verschiedener Salze, welche sich daraus durch weitere Zersetzung bilden, in die Pflanzen. Daher erklärt es sich, daß die Asche der Landpflanzen — Pottasche — reichliche Mengen von Kalisalzen enthält. Als Chlorkalium: KCl, und als schwefelsaures Kalium: K^2SO^4, findet sich das Kalium in den Staßfurter Abraumsalzen (s. dort), in dem Meerwasser, sowie in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern. An Salpetersäure gebunden: KNO^3, bildet das Kalium den in südlichen Gegenden auswitternden natürlichen Salpeter. Auch im tierischen Organismus kommt das Kalium in großer Verbreitung vor, und zwar ähnlich wie in den Pflanzen, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und andere organische Säuren.

Darstellung. Die Darstellung des Kaliums kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen. Man erhält es durch Zerlegung von ge-

schmolzenem Cyankalium, Chlorkalium oder von **Kaliumhydroxyd**, mittels des galvanischen Stromes oder durch Zersetzung des letzteren mittels metallischen Eisens bei Weißgluthitze. Der gewöhnliche Weg der technischen Darstellung des Kaliums bestand bis vor kurzem in der Destillation eines innigen, durch Verkohlung von Weinstein bereiteten Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle, in schmiedeeisernen Retorten, bei Weißglut (Brunner):

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Kalium}}{2K} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO}$$

Die entweichenden Kaliumdämpfe wurden unter Steinöl in flachen Vorlagen von Eisenblech kondensiert. Als Nebenprodukt resultierte hierbei explosives Kohlenoxydkalium: $(COK)^6$, bzw. $C^6(OK)^6$. Die Reinigung geschah durch nochmalige Rektifikation in einem ähnlichen Apparate. Dieses Verfahren der Kaliumdarstellung ist jetzt durch das elektrolytische, unter Anwendung von Kaliumhydroxyd, ersetzt (vgl. Natrium).

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Konsistenz von Wachs besitzt, in der Kälte jedoch hart und spröde wird. Es hat bei 13° C ein spezifisches Gewicht von 0,875 (Wasser = 1); es schmilzt bei 62,5° (Bunsen) und verwandelt sich bei 667° (Perman), 757,5° (O. Ruff) in einen grünen Dampf. Durch Schmelzen in einer Leuchtgasatmosphäre, teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des noch flüssigen Metalles wird das Kalium in glänzenden, stumpfen Oktaëdern erhalten. An der Luft oxydiert sich das Kalium sofort, indem es sich mit einer weißen Oxydkruste überzieht. Das Kalium ist daher in einer Wasserstoffatmosphäre oder unter rektifiziertem Petroleum — einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen — aufzubewahren. Selbst auch bei letzterer Aufbewahrungsweise bekleidet sich das Kalium alsbald mit einer graubraunen Kruste, da das Petroleum Sauerstoff aufnimmt. In absolut trockenem Sauerstoff verändert sich das Kalium nicht. Den meisten Sauerstoffverbindungen entzieht das Kalium den Sauerstoff, häufig sogar unter lebhafter Feuererscheinung, so daß es als ein energisches Reduktionsmittel wirkt. Vermöge dieser großen Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff wird auch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur durch dasselbe zersetzt, und zwar mit solcher Heftigkeit, daß der frei werdende Wasserstoff sich entzündet und infolge beigemengten Kaliumdampfes mit violetter Flamme verbrennt. Mit gleicher Heftigkeit verbindet sich das Kalium mit den Halogenen, dem Schwefel, dem Phosphor usw. An der Luft erhitzt, verbrennt das Kalium mit violetter Flamme.

Die Salze des Kaliums sind farblos, wenn die betreffende Säure farblos ist; sie sind feuerbeständig, wenn die betreffende Säure an sich durch Hitze keine Zersetzung erleidet. In Wasser sind sie mit wenigen Ausnahmen — überchlorsaures, saures weinsaures, pikrinsaures Kalium — leicht löslich.

Erkennung. Die Verbindungen des Kaliums werden erkannt an der blauvioletten Färbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme

erteilen, wenn sie mittels eines dünnen Platindrahtes in dieselbe eingeführt werden. Durch ein Kobaltglas oder durch ein flaches, mit verdünnter Indigolösung gefülltes Glas betrachtet, erscheint die Kaliumflamme karmoisinrot (auch bei Anwesenheit von Natrium, welches die Kaliumflamme sonst leicht verdeckt). Ein Befeuchten des zu prüfenden Salzes mit Salzsäure oder mit konzentrierter Schwefelsäure verstärkt häufig die Flammenfärbung. Das Spektrum der Kaliumflamme zeigt zwei helle Linien, von denen die eine rot, die andere violett gefärbt ist (siehe Spektraltafel).

Platinchlorid-Chlorwasserstoff liefert in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen, entweder sogleich oder nach einiger Zeit, einen gelben, körnig kristallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2KCl$. Verdünnte Lösungen sind nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen und dann noch mit etwas Alkohol, worin das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist, zu versetzen.

Auf Zusatz von konzentrierter Weinsäurelösung oder besser von saurer Natriumtartratlösung geben die Kaliumsalze in nicht zu verdünnter, neutraler Lösung einen körnig-kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat, Weinstein: $C^4H^5KO^6$. Alkalische Lösungen sind zuvor mit Essigsäure anzusäuern, freie Mineralsäuren enthaltende zuvor zur Bindung derselben mit Natriumacetatlösung zu versetzen.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt allmählich, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure, durchscheinendes Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Überchlorsäure scheidet weißes, kristallinisches Kaliumperchlorat: $KClO^4$, ab. Pikrinsäure erzeugt gelbes, kristallinisches Kaliumpikrat: $C^6H^2(NO^2)^3.OK$.

Quantitative Bestimmung. In den meisten Fällen wird das Kalium, wenn es nicht vom Natrium zu trennen ist, als Kaliumsulfat: K^2SO^4, oder als Chlorkalium: KCl, zur Wägung gebracht. Bei der Trennung vom Natrium wird es in Kaliumplatinchlorid (s. Chlorkalium) übergeführt.

a) Als Kaliumsulfat. Ist das Kalium bereits als Sulfat in einer Lösung enthalten, so verdampft man dieselbe zunächst in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, trägt das als Verdampfungsrückstand erhaltene Salz mittels eines Glasspatels möglichst vollständig in einen gewogenen Platintiegel ein, spült die Schale mit einigen Tropfen Wasser wiederholt nach, verdampft diese, ebenfalls in den Tiegel gebrachte Lösung im Wasserbade oder auf einer kleinen Flamme — indem man den Tiegel auf einen kleinen Dreifuß, diesen auf Asbestpappe setzt und letztere mit einer sehr kleinen Flamme erhitzt — zur Trockne und glüht dann den Rückstand schwach im bedeckten Tiegel.

Ist das zu bestimmende Kalium nicht an Schwefelsäure, sondern an eine andere flüchtige Säure gebunden, so ist die Lösung desselben mit etwas verdünnter Schwefelsäure zur Trockne einzudampfen, und dann wie oben zu verfahren. Der stark geglühte Rückstand ist jedoch in letzterem Falle, zur Entfernung kleiner Mengen sauren Kaliumsulfats, mit einem Körnchen

Ammoniumcarbonat einige Male zu erhitzen, bis das Gewicht nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator konstant bleibt.

Sind dem Kaliumsulfat Ammoniaksalze, wie dies sehr häufig der Fall ist, beigemengt, so sind diese durch vorsichtiges Glühen aus dem Rückstande der zur vollständigen Trockne eingedampften Lösung zu verjagen. Das Eindampfen ist womöglich nicht zu unterbrechen und die Schale nur halb zu füllen, weil sonst die Ammoniaksalze leicht effloreszieren. Hat man die betreffende Lösung in einer größeren Platinschale eingedampft, so kann der größte Teil der Ammoniaksalze zunächst direkt in derselben durch vorsichtiges allmähliches Erhitzen bis zum schwachen Glühen entfernt werden, worauf man dann den Rückstand portionsweise in einen gewogenen Platintiegel einträgt, um nach jedem Eintragen, durch schwaches Glühen, den Rest der Ammoniaksalze zu verjagen. Hat man, wie üblich, die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, so ist der Rückstand in kleinen Portionen in einen gewogenen Platintiegel sukzessive einzutragen und sind aus jeder Portion, vor dem Eintragen einer neuen Menge, die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen zu verjagen. Die letzten in der Schale verbleibenden Anteile sind schließlich mit wenig Wasser aufzunehmen, die Lösung ist in den Tiegel einzutragen, darin vorsichtig zu verdampfen und sind schließlich auch aus dem Rückstande noch die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen zu entfernen.

Enthielt die zu bestimmende Masse viel Ammoniumsulfat, so ist derselben noch etwas Chlorammonium zuzufügen, um bei dem Verjagen der Ammoniaksalze das Spritzen zu vermeiden. In diesem Falle ist der von Ammoniaksalzen befreite Rückstand noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure im Tiegel zu durchfeuchten, damit einzudampfen und zu glühen, um etwa gebildetes Chlorkalium zu zerlegen. Schließlich ist der Rückstand noch mit etwas Ammoniumcarbonat zu glühen (s. oben).

Die Berechnung des auf die eine oder die andere Weise resultierenden Kaliumsulfats auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$K^2SO^4 : K^2 = \text{gefundene Menge } K^2SO^4 : x.$$
$$(174{,}2) \quad (78{,}2)$$

b) Als Chlorkalium. Diese Bestimmung findet Anwendung, wenn das Kalium als Chlorkalium in der betreffenden Lösung vorhanden ist, oder durch Zusatz von Salzsäure direkt hierin verwandelt werden kann (Kaliumcarbonat, -acetat). Man verdampft zur Trockne, bringt den Rückstand in den Tiegel, spült mit wenig Wasser nach und verdampft die Lösung, wie unter a) erörtert ist. Schließlich wird der Rückstand im bedeckten Tiegel bis zur eben beginnenden dunkeln Rotglut erhitzt und dann nach dem Erkalten gewogen. Bei stärkerem Erhitzen wird leicht etwas Chlorkalium verflüchtigt.

Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen sind dieselben, wie unter a) erörtert ist, durch Erhitzen zuvor zu verjagen. Dasselbe kann ohne Gefahr für das Chlorkalium geschehen, da, solange Chlorammoniumdämpfe entweichen, kein Chlorkalium sich verflüchtigt. Kaliumnitrat wird bei wiederholtem schwachen Glühen mit Chlorammonium vollständig in Chlorkalium verwandelt.

Die Berechnung des als Chlorkalium gewogenen Kaliums auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$KCl : K = \text{gefundene Menge } KCl : x.$$
$$(74{,}6) \quad (39{,}1)$$

c) Als Kaliumplatinchlorid. Ist das zu bestimmende Kalium als Chlorkalium oder in einer Verbindungsform vorhanden, die leicht durch Ein-

dampfen mit Salzsäure und Platinchlorid in Kaliumplatinchlorid übergeführt werden kann (Kaliumcarbonat, -nitrat, -acetat), so läßt es sich auch in dieser Verbindungsform zur Wägung bringen. Zu diesem Zwecke verdampft man die wässerige, nur wenig Salzsäure enthaltende Chlorkaliumlösung mit reiner, überschüssiger Platinchloridlösung (auf 0,1 g KCl 4 ccm einer 10prozentigen Lösung von $H^2PtCl^6 + 6H^2O$) bei sehr mäßiger Wärme bis zur Trockne. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit absolutem Alkohol mit einem umgebogenen Glasstabe verrieben, die gelb gefärbte Lösung und schließlich das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter (s. S. 268) gesammelt, durch Auswaschen mit absolutem Alkohol von überschüssigem Platinchlorid befreit, zunächst bei sehr mäßiger Wärme und schließlich bei 100° C bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Menge des Kaliums ergibt sich nach dem Ansatze:

$$\underset{(486)}{K^2PtCl^6} : \underset{(78,2)}{2K} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x.$$

Über die Bestimmung des Kaliums in den Düngesalzen siehe unter Chlorkalium und Kaliumsulfat, über die Trennung desselben vom Natrium s. S. 531.

Natrium, Na.

Atomgewicht: 23 *(22,88 H = 1; 23,05 O = 16)*; einwertig.

Das Natrium wurde im Jahre 1807 von Davy durch Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds als Element isoliert.

Vorkommen. Das Natrium findet sich, ebensowenig wie das Kalium, als Element in der Natur vor, dagegen in außerordentlicher Verbreitung in Gestalt seiner Verbindungen. Von letzteren ist es besonders die Chlorverbindung, das Chlornatrium: NaCl, welche sich in unermeßlichen Mengen in der Natur vorfindet. Im festen Zustande kommt dasselbe als Steinsalz vor; gelöst findet es sich in den Salzsolen, in dem Meerwasser, sowie in geringerer Menge in jedem natürlichen Wasser, in jedem pflanzlichen und in jedem tierischen Organismus. Im Mineralreiche findet sich das Natrium ebenso wie das Kalium — häufig als ein Begleiter des letzteren — in Gestalt von kieselsaurem Salz — Silicat. So z. B. in dem Natronfeldspat oder Albit; dem Natrolith; dem Labrador usw. Bei deren Verwitterung gelangt es in die Ackererde, aus dieser in die Pflanzen und weiter aus diesen in den Organismus der Tiere. Namentlich sind es die See- und Salzpflanzen, wie z. B. Salsola- und Salicorniaarten, welche durch Aufnahme von Chlornatrium reichliche Mengen von Natronsalzen enthalten. Auch in Gestalt von verschiedenen anderen Salzen kommt das Natrium, und zwar zum Teil in sehr beträchtlichen Mengen, in der Natur vor. So findet es sich gebunden an Schwefelsäure als Natriumsulfat im Meerwasser, im Thenardit, im Glauberit; gebunden an Kohlensäure als Natriumcarbonat in der Szekso-, Trona- und Uraosoda; gebunden an Salpetersäure als Natriumnitrat: $NaNO^3$, im Chilisalpeter; gebunden an Borsäure als Natriumborat: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, im Tinkal; gebunden an Fluor als Fluornatrium im Kryolith, einer Verbindung von Fluornatrium mit Fluoraluminium: $6NaF + Al^2F^6$, sowie gebunden an

Phosphorsäure und organische Säuren im Organismus der Pflanzen und Tiere.

Darstellung. Die früher allein gebräuchliche technische Gewinnung des Natriums geschah nach St. Claire Deville durch Destillation eines innigen Gemenges aus Natriumcarbonat (30 Tle.), Calciumcarbonat (5 Tle.) und Kohle (13 Tle.), aus schmiedeeisernen Retorten, bei Weißgluthitze:

$$\underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na^2CO^3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Natrium}}{2Na} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3CO}$$

Das Auffangen und die Reinigung des hierbei gebildeten Natriums geschah wie die des Kaliums.

1887 stellte H. J. Castner Natrium durch Erhitzen von Kohleeisen: FeC^2, mit Ätznatron: NaOH, dar:

$$3NaOH + FeC^2 = 3Na + Fe + CO + CO^2 + 3H,$$

sowie C. Netto durch Einwirkung von glühender Kohle auf geschmolzenes Ätznatron: NaOH, bei Rotglut:

$$4NaOH + 2C = 2Na + CO + 4H + Na^2CO^3.$$

Zur Zeit wird das Natrium nach dem elektrolytischen Verfahren von H. J. Castner (1890) aus Ätznatron hergestellt. Zu diesem Zwecke wird Ätznatron in einem eisernen Tiegel geschmolzen und bei einer 350° nicht übersteigenden Temperatur, unter Anwendung von Eisenelektroden, elektrolytisch zerlegt. Die Elektroden sind konzentrisch angeordnet und durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Das Natrium scheidet sich, im Verein mit Wasserstoff, an der Kathode ab und wird hier mit siebartigen Löffeln fortlaufend ausgeschöpft. Zur Reinigung wird das Natrium unter Petroleum geschmolzen und durch leinene Säcke gepreßt.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweißes, stark glänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig weiches, bei niederer Temperatur sprödes und kristallinisches Metall vom spezif. Gew. 0,972 bei 14° C (Wasser = 1). Dasselbe schmilzt bei 95,6° (Bunsen) und verwandelt sich bei 742° (Perman), 877,5° (O. Ruff) in einen farblosen Dampf. Durch Schmelzen, teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des noch flüssigen Metalles wird das Natrium in glänzenden, spitzen Oktaedern erhalten. An der Luft oxydiert es sich leicht, wenn auch nicht so schnell wie das Kalium; das Natrium muß daher ebenfalls unter rektifiziertem Petroleum, am besten unter Zusatz von etwas Amylalkohol, aufbewahrt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen läßt sich das Natrium schmelzen, ohne daß es sich entzündet; erst bei anfangender Glühhitze verbrennt es mit gelber Flamme zu Natriumoxyd: Na^2O. Die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und zu den Halogenen ist eine geringere als die des Kaliums. Auf kaltes Wasser wirkt es daher wohl unter lebhafter Entwickelung von Wassertsoff und Bildung von Natriumhydroxyd: NaOH, zersetzend ein, jedoch findet dabei keine Entzündung des Wasserstoffgases statt. Letztere tritt nur dann ein, wenn nur eine geringe Menge Wassers vorhanden ist oder wenn das Wasser eine Temperatur über 60° besitzt.

Mit Kalium (16 Tln.) bildet das Natrium (10 Tle.) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, dem Quecksilber ähnliche Legierung, welche bei + 8° breiartig und bei niedriger Temperatur fest wird.



Die Salze des Natriums sind farblos und feuerbeständig, wenn die betreffende Säure an sich farblos und feuerbeständig ist. In Wasser sind sie fast alle reichlich löslich. Bei ihrer Abscheidung aus Lösungen besitzen sie in ungleich höherem Maße als die Kaliumsalze die Fähigkeit, Kristallwasser aufzunehmen, welches sie jedoch häufig schon beim Liegen an der Luft teilweise wieder verlieren.

Erkennung. Das Natrium und seine Salze machen sich besonders dadurch kenntlich, daß sie, am Platindrahte in eine farblose Flamme gebracht, dieselbe längere Zeit intensiv gelb färben. Die Färbung verschwindet, wenn man dieselbe durch ein Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Glasgefäß betrachtet. Im Spektrum zeigt die Natriumflamme eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhoferschen Linie *D* zusammenfällt (s. Spektraltafel).

Platinchlorid-, Weinsäure-, Pikrinsäure- und Überchlorsäurelösung veranlassen in den Lösungen der Natriumsalze keine Fällung. Dagegen wird durch pyroantimonsaures Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 4H^2O$, in nicht zu verdünnten neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Natriumsalze allmählich ein körnig kristallinischer Niederschlag von pyroantimonsaurem Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, erzeugt.

Quantitative Bestimmung. Ist das Natrium in Gestalt eines seiner Salze allein in einer Lösung vorhanden, so geschieht die Bestimmung desselben, entsprechend der des Kaliums, als Natriumsulfat: Na^2SO^4, oder als Chlornatrium: NaCl (s. S. 527 u. 528). Sind gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so sind dieselben in gleicher Weise, wie unter Kalium erörtert ist, zu entfernen.

Trennung des Natriums vom Kalium. Sind beide Metalle als Chlormetalle vorhanden, so dampft man die Lösung in einem Porzellanschälchen zur Trockne ein, bringt dann den Rückstand in einen gewogenen Platintiegel (s. S. 528) und erhitzt denselben bis zur dunkeln Rotglut. Sind gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so hat man diese durch vorsichtiges Erhitzen zuvor zu verjagen. Der Rückstand ergibt die Summe von Chlornatrium und Chlorkalium: NaCl + KCl. Das Salzgemenge wird hierauf in wenig Wasser gelöst, die Lösung in eine Porzellanschale gebracht, mit so viel Platinchloridlösung versetzt, daß beide Salze dadurch in die Platindoppelverbindungen übergeführt werden können (auf 0,1 g NaCl + KCl etwas mehr als 4 ccm einer 10prozentigen Lösung von $H^2PtCl^6 + 6H^2O$), und die Mischung im Wasserbade bei sehr mäßiger Wärme, unter zeitweiligem Umrühren, zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit einem umgebogenen Glasstabe zerrieben, mit absolutem Alkohol aufgeweicht, die klare Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter (s. S. 268) gegossen und das restierende Platindoppelsalz noch so oft mit absolutem Alkohol verrieben, bis die durch dasselbe Filter gegossene Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Schließlich wird das ungelöst gebliebene Kaliumplatinchlorid auf das nämliche Filter gebracht, letzteres noch mit absolutem Alkohol ausgewaschen und, wie S. 529 angegeben, getrocknet. Aus der Menge des so erhaltenen Kaliumplatinchlorids läßt sich die Menge des Chlorkaliums leicht berechnen (s. S. 529). Zieht man dann diese Menge Chlorkalium von der

zuvor ermittelten Summe von Chlorkalium und Chlornatrium ab, so ergibt sich letzteres aus der Differenz.

Indirekt läßt sich in der nach obigen Angaben ermittelten Summe von NaCl + KCl die Menge der Einzelbestandteile finden, wenn man noch den Chlorgehalt dieses Gemisches durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bestimmt. Angenommen, das Gewicht von NaCl + KCl habe 0,450 g, und der Chlorgehalt desselben 0,230 g betragen, so würde dieser Chlormenge 0,484 g KCl entsprechen, wenn letzteres nur allein vorhanden wäre:

$$\text{Cl } (35{,}45) : \text{KCl } (74{,}6) = 0{,}230 : x; \quad x = 0{,}484.$$

Da die Summe der gefundenen Chloride nur 0,450 g betrug, so ergibt sich die Menge des darin enthaltenen NaCl, indem die Differenz 0,034 (0,484 — 0,450) mit dem Molekulargewicht des NaCl (58,5) multipliziert und dieses Produkt durch die Differenz zwischen den Atomgewichten des Kaliums (39,15) und Natriums (23,05): 16,1 dividiert wird:

$$\frac{0{,}034 \times 58{,}5}{16{,}1} = 0{,}12353 \text{ NaCl}; \quad 0{,}450 - 0{,}12353 = 0{,}32647 \text{ KCl}.$$

Ist das Kalium und Natrium oder eines von beiden an Schwefelsäure gebunden, so führt man beide Alkalimetalle zuerst vollständig in neutrale Sulfate über (s. S. 527) und bestimmt so die Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$. Man löst dann die Alkalisulfate wieder in Wasser auf, fügt tropfenweise alkalifreies Barytwasser in geringem Überschusse zu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Kochen (um den Barytüberschuß zu fällen), filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit heißem Wasser aus und dampft das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure ein. In letzterer Flüssigkeit ist schließlich das Kalium und Natrium in Gestalt der Platindoppelsalze, wie oben erörtert ist, voneinander zu scheiden. Das als Kaliumplatinchlorid gewogene Kalium ist dann zunächst nach dem Ansatze:

$$\underset{(486)}{K^2PtCl^6} : \underset{(174{,}2)}{K^2SO^4} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

auf Kaliumsulfat umzurechnen, dieses von der ermittelten Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$ abzuziehen, um sodann aus der Differenz das Natriumsulfat zu finden.

Indirekt läßt sich aus dem ermittelten Gewicht $Na^2SO^4 + K^2SO^4$ die Menge der Einzelbestandteile finden, wenn man noch den SO^3-Gehalt dieses Gemisches bestimmt und dann eine ähnliche Berechnung benutzt, wie oben für NaCl + KCl angegeben ist.

Um geringe Mengen von Chlornatrium (0,5 bis 1 Proz.) neben viel Chlorkalium zu bestimmen (z. B. in dem Staßfurter Chlorkalium), bringe man 10 g des gepulverten Salzes in ein auf 105 ccm gemarktes Kölbchen, löse es in der Wärme in 18 bis 20 ccm Wasser und füge unter Umschwenken so lange Alkohol von 96 Proz. zu, bis das Kölbchen zu drei Viertel gefüllt ist. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung mit Alkohol von 96 Proz. bis zur Marke auf, schüttle um, lasse absetzen, filtriere durch ein trockenes Filter und verdampfe 25 bis 50 ccm des Filtrats in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne. In dem Verdampfungsrückstande werde sodann durch schwaches Glühen und Wägen die Summe von KCl + NaCl bestimmt, hierauf die Menge des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid ermittelt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet (vgl. oben).



Ammonium, NH^4.

In den Verbindungen, welche das Ammoniak: NH^3, bei dem Zusammenkommen mit Säuren durch direkte Addition der beiderseitigen Elemente liefert — den Ammoniumverbindungen oder Ammoniaksalzen (s. S. 303) —, nimmt man gewöhnlich einen einwertigen, die Rolle eines Elementes spielenden, aber nicht isolierbaren Atomkomplex (Radikal) NH^4, das Ammonium, an, welches sich den Alkalimetallen sehr ähnlich verhält. Auch die Verbindungen des Ammoniums gleichen sowohl in ihrem physikalischen, wie auch in ihrem chemischen Verhalten denen der Alkalimetalle, und von diesen besonders denen des Kaliums, mit welchen sie isomorph sind. In Verbindung mit Quecksilber läßt sich das Ammonium in Gestalt eines Ammoniumamalgams erhalten, welches jedoch rasch in Ammoniak, Quecksilber und Wasserstoff wieder zerfällt. Dasselbe wird als eine voluminöse, teigartige Masse gebildet, wenn Chlorammonium bei Gegenwart von Quecksilber durch den elektrischen Strom zerlegt, oder wenn Natriumamalgam mit einer konzentrierten Lösung von Chlorammonium zusammengebracht wird.

Vorkommen. Von den Verbindungen des Ammoniums findet sich das Carbonat, das Nitrit und das Nitrat in kleiner Menge in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen, dem Regen und Schnee. Die Chlorverbindung, Chlorammonium oder Salmiak: NH^4Cl, kommt in den Spalten tätiger Vulkane, im Steinsalz, im Meerwasser, sowie in tierischen Sekreten, z. B. in dem Speichel, in dem Magensafte, in dem Harn usw., vor. Ammoniumverbindungen finden sich ferner in kleiner Menge in der Ackererde, im Ton, im Mergel, im Flußwasser, sowie auch in dem Organismus der Pflanzen.

Der qualitative und der quantitative Nachweis der Ammoniumverbindungen beruht darauf, daß aus denselben durch starke Basen, wie Kalium-, Natriumhydroxyd oder Baryum- und Calciumhydroxyd, Ammoniak: NH^3, entwickelt wird, welches dann in der auf S. 303 bis 306 angegebenen Weise zu erkennen und zu bestimmen ist.

Lithium, Li.

Atomgewicht: 7 (*6,98 H = 1; 7,03 O = 1*); einwertig.

Das Lithium wurde im Jahre 1817 von Arfvedson im Petalit entdeckt. Das Metall selbst wurde jedoch erst von Davy und später von Brande (1820) auf elektrolytischem Wege erhalten, um 1855 von Bunsen und Matthiessen, welche es in größerer Menge darstellten, eingehender untersucht zu werden.

Vorkommen. Das Lithium findet sich in seinen Verbindungen in der Natur in sehr großer Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen. So kommt es z. B. in vielen Mineralquellen — Karlsbad, Kreuznach, Kissingen, Baden-Baden, Salzschlirf, Offenbach —, in der Ackererde, in den Pflanzenaschen und auch in der Asche

tierischer Substanzen vor. Als Mineral findet sich das Lithium als Begleiter von Kalium, Natrium, Aluminium und anderen Metallen in Gestalt eines Silicates im Lepidolith (Lithionit, Lithionglimmer, Zinnwaldit), im Petalit und Spodumen; an Phosphorsäure gebunden, neben Natrium, Eisen und Mangan, im Triphyllin, sowie neben Aluminium und Natrium, im Amblygonit.

Darstellung. Das Lithium kann nicht durch Reduktion seines Carbonats durch Kohle erhalten werden, wohl aber durch elektrolytische Zerlegung von geschmolzenem Chlorlithium oder einer Lösung von Chlorlithium in Pyridin (L. Kahlenberg), unter Anwendung einer Kohleanode und Eisenkathode.

Eigenschaften. Das Lithium ist ein silberweißes, weiches, geschmeidiges Metall vom spezif. Gew. 0,594 und dem Schmelzpunkte 180° (Bunsen). Es ist das leichteste aller bisher bekannten Metalle — es schwimmt auf Petroleum. Das Lithium zersetzt das Wasser ohne Feuererscheinung. An der Luft oxydiert es sich. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet sich das Metall und verbrennt mit intensivem, weißem Licht zu Lithiumoxyd. Das Lithium ist nicht direkt destillierbar; nach O. Ruff liegt sein Siedepunkt oberhalb 1400°. Im Wasserstoffstrome ist es bei heller Rotglut flüchtig.

Die Salze des Lithiums sind mit Ausnahme des Carbonats: Li^2CO^3, und Phosphats: Li^3PO^4, in Wasser leicht löslich. Die Lithiumsalze erteilen der Flamme eine intensiv purpurrote Färbung; das Spektrum der Lithiumflamme enthält eine karminrote und eine orangerote Linie (siehe Spektraltafel). Die purpurrote Färbung der Lithiumflamme wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Kaliumsalzen nicht verdeckt, wohl aber durch die der Natriumsalze. Bei Betrachtung durch eine dünne Schicht Indigolösung bleibt die Lithiumflamme sichtbar, während die Natriumflamme verschwindet. Durch dickere Schichten von Indigolösung oder durch Kobaltglas betrachtet, verschwindet auch die Lithiumflamme, wogegen die Kaliumflamme sichtbar bleibt.

Platinchlorid und Weinsäure verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung, dagegen werden dieselben von Natriumcarbonat in nicht zu verdünnter Lösung, besonders beim Erwärmen, sowie von Natriumphosphat, von letzterem auch in verdünnter Lösung, gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Lithiums geschieht in Gestalt des Phosphats: Li^3PO^4, welches in ammoniakhaltigem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Rubidium, Rb.

Atomgewicht 85,5 *(84,8 H = 1)*; ein-, drei- und fünfwertig.

Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 mittels der Spektralanalyse entdeckt.

Vorkommen. Das Rubidium findet sich in der Natur in seinen Salzen, als Begleiter des Kaliums, in sehr großer Verbreitung, jedoch stets nur in

sehr kleiner Menge. So findet es sich z. B. im Lepidolith; in vielen Mineralwässern, besonders den Salzsolen von Dürkheim und Nauheim; in den Abraumsalzen (Carnallit) zu Staßfurt (Erdmann), sowie in den Aschen der Pflanzen.

Eigenschaften. Das metallische Rubidium, welches wie das Kalium durch Destillation eines innigen Gemenges von Rubidiumcarbonat und Kohle oder von Rubidiumhydroxyd mit Aluminiumpulver bereitet wird, bildet ein silberweißes, bei — 10° noch wachsartig weiches Metall vom spezif. Gew. 1,52 und dem Schmelzpunkte 38,5° (Bunsen). Es siedet bei 696° (O. Ruff) und verflüchtigt sich mit blaugrünem Dampfe. An der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, ebenso verbrennt es auch mit violetter Flamme, wenn es auf Wasser geworfen wird.

Die Rubidiumsalze sind denen des Kaliums sehr ähnlich. Sie färben die Flamme violett und werden in ihren Lösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Kieselfluorwasserstoffsäure und Überchlorsäure gefällt. Das Spektrum der Rubidiumflamme zeigt zwei indigoblaue und zwei rote Linien (siehe Spektraltafel).

Cäsium, Cs.

Atomgewicht 132,9 (*131,9 H = 1*); ein-, drei- und fünfwertig.

Das Cäsium ist im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff mittels der Spektralanalyse in den Mutterlaugen der Dürkheimer Sole entdeckt worden.

Vorkommen. Das Cäsium findet sich im gebundenen Zustande in sehr kleinen Mengen, aber sehr verbreitet in der Natur, und zwar meist zusammen mit dem Rubidium, als ein Begleiter des Kaliums. Am reichlichsten findet es sich nach Pisani in dem auf der Insel Elba, sowie bei Hebron in Nordamerika (Maine) vorkommenden Cäsium-Aluminiumsilicat Pollux (30 Proz.).

Eigenschaften. Das Cäsiummetall wird durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Cäsiumcyanid und Baryumcyanid oder durch Zusammenschmelzen von Cäsiumhydroxyd und Aluminiumpulver, sowie durch Destillation von Cäsiumaluminat: $Cs^2Al^2O^4$, Cäsiumhydroxyd: CsOH, oder Cäsiumcarbonat: Cs^2CO^3, mit Magnesiumpulver bei Rotglut gewonnen. Das Cäsium ist ein silberweißes, sehr weiches, bei 26,5° C schmelzendes Metall vom spezif. Gew. 1,886 bei 26° (Eckart und Graefe), welches sich an der Luft entzündet. Es siedet bei 670° (O. Ruff). Das Cäsium ist das elektropositivste aller Elemente. Seine Salze gleichen denen des Kaliums und Rubidiums und zeigen gegen Reagenzien ein den Verbindungen dieser Metalle sehr ähnliches Verhalten. Die Flamme wird durch Cäsiumsalze ebenfalls violett gefärbt. Im Spektrum charakterisieren sich die Cäsiumsalze durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive orangerote Linie.

Verbindungen der Alkalimetalle und des Ammoniums.

Die Alkalimetalle bilden in den wässerigen Lösungen ihrer Verbindungen farblose, stark positive, einwertige Ionen: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$. Da letztere in großem Umfange in diesen Lösungen auftreten, so bilden sie als starke Kationen [1]) mit fast allen Anionen lösliche Verbindungen.

---

[1]) Man bezeichnet als starke Ionen diejenigen, welche ihre elektrische Ladung sehr fest halten, als schwache Ionen die, welche ihre Ionenladung leicht abgeben.

Die Ammoniumverbindungen werden in wässeriger Lösung unter Bildung des einwertigen, dem Kaliumion ähnlichen Ammoniumion $NH^{4\cdot}$ stark dissoziiert. Ein Teil der Ammoniumverbindungen erleidet durch Wasser eine hydrolytische Spaltung.

a) Wasserstoffverbindungen.

Kalium und Natrium vereinigen sich mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 300 bis 400° zu Hydrüren der Zusammensetzung K^2H und Na^2H oder K^4H^2 und Na^4H^2. Dieselben bilden silberweiße, stark glänzende, metallische Massen (Troost, Hautefeuille), welche durch Wasser, unter Bildung von Hydroxyd und Wasserstoff, zersetzt werden.

b) Halogenverbindungen.

Die Halogenverbindungen der Alkalimetalle zerfallen in wässeriger Lösung in großem Umfange in die Ionen $M^\cdot$ ($M^\cdot = K^\cdot, Na^\cdot, Li^\cdot, Rb^\cdot, Cs^\cdot$) und h' ($h' = Cl', Br', J', F'$).

1. Chloride.

KCl	NaCl	NH^4Cl	LiCl
Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorammonium	Chlorlithium.

Die Chloride der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der entsprechenden Hydroxyde, Carbonate und Bicarbonate mit Salzsäure.

Chlorkalium: KCl.

Molekulargewicht: 74,6 (*74,04 H = 1*).
(In 100 Tln., K: 52,46, Cl: 47,54.)

Syn.: *Kalium chloratum, Kalium muriaticum, Sal digestivum s. febrifugum Sylvii.*

Geschichtliches. Das Chlorkalium wurde lange Zeit als nicht wesentlich verschieden von dem Chlornatrium betrachtet. Sylvius de le Boë (1614—1672) wandte es zuerst medizinisch als *Sal febrifugum* oder *digestivum* an. Von dem Chlornatrium wurde es chemisch erst unterschieden, als die Base des ersteren durch Duhamel (1700—1781) erkannt war.

Vorkommen. Das Chlorkalium findet sich in der Natur als Sylvin in kristallinischen Massen und in Kristallen des regulären Systemes, besonders in Staßfurt und in Kalusz. In kleinerer Menge kommt es im Meerwasser, in den Salzsolen, in den natürlichen Wässern, in der Asche der Landpflanzen, sowie im tierischen Organismus vor. Als Doppelverbindung mit Chlormagnesium ist es als Carnallit:

Diese verschieden starke Bindekraft, welche die Ionen der verschiedenen Stoffe bezüglich ihrer elektrischen Ladung besitzen, bezeichnet man als Elektroaffinität oder Haftintensität.

Als starke Elektrolyte bezeichnet man solche Stoffe, die große Neigung zur Ionenbildung zeigen, daher bereits in konzentrierten Lösungen stark ionisiert sind, als schwache Elektrolyte dagegen solche Stoffe, welche erst durch starke Verdünnung der wässerigen Lösungen in erheblichem Umfange in Ionen zerfallen.

$KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, in den Staßfurter Abraumsalzen in großer Menge vorhanden. Sylvinit ist ein chlornatriumhaltiges, mit Sylvinkristallen durchsetztes Konglomerat von Abraumsalzen.

Darstellung. Das Chlorkalium kann im kleinen bereitet werden durch Neutralisation einer wässerigen, in einer geräumigen Porzellanschale im Wasserbade erhitzten Lösung von reinem Kaliumcarbonat, mit Salzsäure. 100 Tle. reines Kaliumcarbonat: K^2CO^3, erfordern hierzu etwa 211,5 Tle. offizineller reiner Salzsäure (25 Proz. HCl) und liefern 107,9 Tle. KCl:

$$\underset{(138,2)}{K^2CO^3} + \underset{(73=292\,v.\,25\,Proz.)}{2HCl} = \underset{(149,2)}{2KCl} + CO^2 + H^2O$$

Die neutrale Lösung ist alsdann zu filtrieren und zur Kristallisation einzudampfen. An Stelle von reinem Kaliumcarbonat kann auch saures Kaliumcarbonat: $KHCO^3$, zur Darstellung des Chlorkaliums zur Verwendung kommen, von welchem 100 Tle. 146 Tle. offizineller reiner Salzsäure neutralisieren und 74,5 Tle. KCl liefern.

Auch durch Umkristallisation des in Staßfurt aus dem Carnallit in großen Mengen bereiteten Chlorkaliums läßt sich leicht ein reines Präparat erhalten.

Zur technischen Darstellung des Chlorkaliums dient das sogenannte „Carnallitsalz" der Staßfurter Abraumsalze, welches 55 bis 65 Proz. reinen Carnallit: $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, 20 bis 25 Proz. Steinsalz: NaCl, 15 bis 20 Proz. Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, 2 bis 4 Proz. Tachhydrit: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$, und andere Salze enthält. Dieses Carnallitsalz wurde früher im zerkleinerten Zustande in Lösekesseln verschiedener Gestalt mit $^3/_4$ Tln. Wasser angerührt und in dieses Gemenge einige Zeit lang gespannter Wasserdampf eingeleitet. Hierdurch wurde eine Spaltung des Carnallits in seine beiden Bestandteile: Chlorkalium und Chlormagnesium, bewirkt, welche beide im Verein mit einem großen Teile des Steinsalzes in Lösung gingen, während der Kieserit und die sonstigen Bestandteile des rohen Carnallitsalzes im wesentlichen ungelöst blieben. Die hierdurch erzielte „Löselauge" von etwa 1,180 spezif. Gew., welche etwa 10 Proz. Chlorkalium, 6,5 Proz. Chlornatrium, 15 Proz. Chlormagnesium und 4 Proz. Magnesiumsulfat enthielt, wurde geklärt und zunächst auf 60 bis 70° C abgekühlt, wodurch ein Teil des Chlornatriums mit nur sehr wenig Chlorkalium zur Abscheidung gelangte. Ließ man alsdann die abermals geklärte Lauge in eisernen Kristallisierkästen erkalten, so schied sich die Hauptmenge des schwerer löslichen Chlorkaliums mit einem Gehalt von 65 bis 75 Proz. KCl in Kristallen aus, wogegen das leichter lösliche Chlormagnesium usw. in der Mutterlauge verblieb.

Durch Abtropfenlassen der Mutterlauge, Ausschleudern, Auswaschen des Salzes mit wenig kaltem Wasser und Umkristallisieren ließ sich dann dieses Chlorkalium weiter reinigen.

Die von der ersten Kristallisation des Chlorkaliums getrennte Mutterlauge wurde weiter eingedampft und hierauf von neuem der Kristallisation überlassen. Hierbei wurde, wenn die Konzentration eine genügende war, Carnallit aus dem noch in Lösung befindlichen Chlorkalium zurückgebildet, welcher sich als „künstlicher Carnallit" beim Erkalten ausschied; letzterer wurde dann, nach dem Abtropfen, abermals in obiger Weise auf Chlorkalium verarbeitet.

In den meisten Fabriken Staßfurts wird gegenwärtig das rohe Carnallitsalz nicht mit Wasser, sondern mit der von dem künstlichen Carnallit

getrennten oder bei anderen Betrieben abfallenden Chlormagnesiumlauge in der Siedehitze behandelt. Hierdurch wird nur der Carnallit gelöst und, wenn die angewendete Chlormagnesiumlauge nur 20 bis 25 Proz. $MgCl^2$ enthielt, in seine Komponenten zerlegt, wogegen von dem Steinsalz, welches in dem rohen Carnallitsalz enthalten ist, nur wenig, von dem Kieserit fast gar nichts in Lösung geht. Die weitere Verarbeitung des Chlorkaliums, welches sich beim Erkalten der auf diese Weise erzielten Lösung ausscheidet, sowie der hierbei resultierenden Mutterlaugen geschieht in der im vorstehenden erörterten Weise.

Enthält die zur Lösung des rohen Carnallitsalzes benutzte Chlormagnesiumlauge mehr als 30 Proz. $MgCl^2$, so scheidet sich beim Erkalten der geklärten Lösung nur reiner Carnallit aus. Wird dieser reine Carnallit lufttrocken direkt auf etwa 167° erhitzt, so scheidet sich etwa drei Viertel seines Chlorkaliumgehaltes als solches in fester Form ab; der Rest des Chlorkaliums geht mit dem Chlormagnesium in Lösung und wird aus letzterer beim Abkühlen auf etwa 115° als Carnallit abgeschieden. Die Verunreinigungen des rohen Carnallits lassen sich auch durch direktes Erhitzen desselben auf 265°, wo sich dieselben abscheiden, während der Carnallit zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, entfernen (W. Meyerhoffer).

Die letzten Mutterlaugen der Staßfurter Chlorkaliumfabrikation dienen zur Darstellung von Chlormagnesium, bzw. zur Gewinnung von Brom.

Eigenschaften. Das Chlorkalium bildet farblose, luftbeständige Kristalle des regulären Systems (Würfel oder Kombinationen von Würfel mit Oktaeder), welche in 3 Tln. kalten und in etwa 2 Tln. kochenden Wassers löslich sind: 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 33,4 Tle., bei 100° 56,15 Tle. KCl. In Alkohol und in konzentrierter Salzsäure ist dasselbe unlöslich. Das spezifische Gewicht des Chlorkaliums beträgt nach Kopp bei 15° 1,945 (Wasser = 1). Bei 778° schmilzt das Chlorkalium und verflüchtigt sich allmählich. Löst man 250 bis 500 g Chlorkalium in der vierfachen Menge kalten Wassers auf, so findet eine Temperaturerniedrigung um 11° C statt. Chlornatrium veranlaßt unter gleichen Verhältnissen nur eine Temperaturerniedrigung um 2°.

Prüfung. Das zum medizinischen Gebrauche bestimmte Chlorkalium sei vollkommen weiß und trocken. Es löse sich in Wasser klar auf und zeige neutrale Reaktion. Die weitere Reinheit ergibt sich durch das Klarbleiben der Lösung (1 : 10) nach Zusatz von Chlorbaryum — schwefelsaures Salz —; von Natriumcarbonat — Calcium- oder Magnesiumverbindungen —; von starkem Schwefelwasserstoffwasser, sowie von Schwefelammonium — Metalle. Einige Körnchen des Salzes mittels eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, sollen keine oder doch nur eine ganz vorübergehende Gelbfärbung der Flamme veranlassen — Chlornatrium.

Die Bestimmung des Gehaltes des käuflichen (Staßfurter) Chlorkaliums an KCl ist in folgender Weise auszuführen: 10 g der gut gemischten Probe werden in einen 500 ccm-Kolben gebracht, in Wasser gelöst und die Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Bei Salzen, die mehr als 0,5 Proz. Schwefelsäure (SO^3) enthalten, ist vor dem Auffüllen der Lösung zur Marke eine Umwandlung der Sulfate in Chloride durch vorsichtigen Zusatz von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung, unter möglichster Vermeidung eines Überschusses, erforderlich. Nach dem Umschütteln werde filtriert, von dem Filtrat 20 ccm (= 0,4 g des angewendeten Chlorkaliums) abgemessen, dieselben in einer Porzellanschale mit 7 ccm reiner Platinchloridlösung (10 g

Platin in 100 ccm) versetzt und die Mischung bis zur Sirupkonsistenz und zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, bei mäßiger Wärme, im Wasserbade eingedampft. Der unter Umrühren erkaltete Rückstand werde mit einem umgebogenen Glasstabe zerrieben, mit absolutem Alkohol aufgeweicht und das Kalium als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht (vgl. S. 529).

Bestimmunng des Kaliumgehaltes in den Staßfurter Rohsalzen (Carnallit, Kainit, Sylvinit, Bergkieserit). a) Platinmethode. Zunächst werde eine größere Menge davon (500 g) fein zermahlen und alsdann 35 g in einem 500 ccm-Kolben mit 350 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure kochend gelöst. Von der nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllten und hierauf filtrierten Flüssigkeit sind sodann 50 ccm in einem 200 ccm-Kolben mit salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung, unter möglichster Vermeidung eines Überschusses, in Chloride umzusetzen und ist die Mischung hierauf abermals zur Marke aufzufüllen. Von dieser Lösung werden nach dem Filtrieren schließlich 20 ccm (= 0,35 g Rohsalz) mit 5 ccm Platinchloridlösung, wie oben angegeben ist, eingedampft und wird das Kalium als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht.

b) Überchlorsäuremethode. 15 g obiger, fein gemahlener Rohsalze werden in einem 500 ccm-Kolben mit 300 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salzsäure kochend gelöst und die Lösung zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung in geringem Überschuß versetzt. Ein kleiner Überschuß an Chlorbaryum ist hierbei ohne Einfluß auf das Resultat. Nach dem Erkalten ist die Mischung bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter zu filtrieren. Von dem Filtrat werden 20 ccm (= 0,6 g Salz) in einer flachen Schale von 10 cm Durchmesser mit 5 ccm Überchlorsäure vom spezif. Gew. 1,125 auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Nach dem Erkalten wird der Abdampfrückstand mit etwa 20 ccm 96 prozentigem Alkohol, dem 0,2 Proz. Überchlorsäure zugesetzt sind, sorgfältig verrieben, die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter (s. S. 268) klar abgegossen und diese Behandlung noch zweimal wiederholt. Schließlich wird der Niederschlag durch Nachspülen mit Überchlorsäure enthaltendem Alkohol auf dem nämlichen Filter gesammelt, Filter und Niederschlag werden zur Entfernung der Überchlorsäure mit möglichst wenig reinem Alkohol von 96 Proz. ausgewaschen, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und das so ermittelte Kaliumperchlorat: $KClO^4$, auf Kalium, bzw. auf Chlorkalium berechnet.

Spezifisches Gewicht der Chlorkaliumlösung bei 15° C, nach Gerlach.

Proz. KCl	Spezifisches Gewicht	Proz. KCl	Spezifisches Gewicht	Proz. KCl	Spezifisches Gewicht	Proz. KCl	Spezifisches Gewicht
1	1,00650	7	1,04582	13	1,08654	19	1,12894
2	1,01300	8	1,05248	14	1,09345	20	1,13608
3	1,01950	9	1,05914	15	1,10036	21	1,14348
4	1,02600	10	1,06580	16	1,10750	22	1,15088
5	1,03250	11	1,07271	17	1,11465	23	1,15828
6	1,03916	12	1,07962	18	1,12179	24	1,16568

Anwendung. Das Chlorkalium findet nur noch wenig Anwendung zu arzneilichen Zwecken, dagegen dient es in großen Mengen zur Darstellung des Kaliumnitrats, des Kaliumchlorats, des Kaliumcarbonats, des Kalihydrats (s. dort), sowie in geringerer Reinheit als Düngesalz.

Chlornatrium: NaCl.

Molekulargewicht: 58,5 (*58,06 H = 1*).
(In 100 Tln., Na: 39,40, Cl: 60,60.)

Syn.: *Natrium chloratum, Natrium muriaticum, Sal commune s. culinare*, Kochsalz.

Geschichtliches. Das Chlornatrium ist als Kochsalz schon seit den ältesten Zeiten bekannt und als solches im Gebrauch.

Vorkommen. Das Chlornatrium findet sich in der Natur in großer Menge und in großer Verbreitung: in fester Gestalt kommt es vor als Steinsalz (*Sal gemmae*), und zwar in mächtigen Lagern in Cordova (Spanien), Cheshire (England), Wieliczka (Galizien), Berchtesgaden, Hall, Erfurt, Staßfurt, Sperenberg usw., gelöst in den Salzsolen, in dem Meerwasser, sowie in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern, in dem pflanzlichen und in dem tierischen Organismus.

Gewinnung. a) **Gewöhnliches Kochsalz.**

Die Gewinnung des Kochsalzes ist je nach der Art seines natürlichen Vorkommens eine verschiedene. Da, wo das Chlornatrium rein und in fester Gestalt in großen Lagern — Steinsalzlagern — vorkommt, wird es direkt bergmännisch gewonnen. Bilden diese natürlichen Salzlager dagegen nicht dichte Massen, sondern ist das Salz durch beigemengten Ton, Gips und ähnliches Gestein verunreinigt, so wird es durch Wasser ausgelaugt, und die gesättigte Lösung nach dem Klären eingedampft — versotten.

Aus den natürlichen Salzsolen oder Salzquellen, welche ihre Entstehung dem Umstande verdanken, daß unterirdisches Wasser in die Salzlager eindringt, hier Salz in größerer oder geringerer Menge löst und diese Salzlösung dann durch den natürlichen Wasserdruck an die Oberfläche der Erde tritt oder sich in der Tiefe ansammelt, — wird das Kochsalz, wenn die Lösung gesättigt oder nahezu gesättigt ist (Gehalt von etwa 25 Proz. NaCl), nach dem Klären, durch direktes Eindampfen in großen, flachen, eisernen Pfannen gewonnen. Die Verdampfung geschieht zunächst bei lebhaftem Feuer, bis sich eine Kristallhaut von Kochsalz zu bilden anfängt, alsdann mäßigt man dasselbe, um die Bildung größerer Würfel durch eine langsame Verdampfung zu fördern. Während der ersten Periode scheiden sich die Unreinigkeiten der Sole, wie Gips, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, teils als Schaum, teils als Schlamm — Pfannenstein — ab, und werden vor dem weiteren Eindampfen durch Abschöpfen oder Herauskrücken entfernt. Das bei dem weiteren Verdampfen sich ausscheidende Kochsalz wird alsdann an den Rand der Pfanne gezogen, von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen möglichst befreit und schließlich getrocknet.

Sind die Salzsolen weniger konzentriert, nicht siedewürdig, so löst man vor dem Eindampfen entweder unreines Steinsalz darin auf, reichert sie an, oder man konzentriert dieselben, indem man sie wiederholt langsam über Dornenwände fließen läßt, sie in sogenannten **Gradierwerken gradiert**. An diesen Dornen scheiden sich dann bei dem Konzentriertwerden der Sole



die Verunreinigungen derselben, wie das gelöste Calciumcarbonat, der Gips usw. — Dornstein —, ab. Die auf die eine oder die andere Weise an Chlornatrium angereicherte Salzsole wird alsdann nach der Klärung weiter auf Kochsalz in obiger Weise verarbeitet.

Aus dem Meerwasser wird das Kochsalz in den südlichen Ländern durch freiwilliges Verdunsten desselben in flachen Bassins — Salzgärten — und Abschöpfen des sich an der Oberfläche ausscheidenden Chlornatriums gewonnen. In kalten Gegenden konzentriert man das Salzwasser durch Gefrierenlassen und Herausnehmen des nahezu salzfreien Eises, und dampft dann schließlich die Lösungen ein.

Die Gesamtproduktion an Steinsalz beträgt zurzeit in Deutschland etwa 1 000 000 t, die an Siedesalz, welches der Hauptmenge nach als Speisesalz dient, etwa 600 000 t (t = 1000 kg). Die Weltproduktion an rohem Chlornatrium beträgt über 13 000 000 t.

b) Reines Chlornatrium. *Natrium chloratum purum.*

Das in wohl ausgebildeten, farblosen Würfeln sich findende Steinsalz ist meist nahezu reines Chlornatrium. Künstlich erhält man dasselbe durch Neutralisation einer heißen Lösung von reinem Natriumcarbonat mit reiner Salzsäure, Filtrieren der Lösung und Eindampfen derselben im Dampfbade zur Kristallisation oder direkt zur Trockne. 100 Tle. kristallisiertes Natriumcarbonat werden zur Neutralisation ungefähr 102 Tle. offizineller Salzsäure (25 Proz. HCl) erfordern:

$$(Na^2CO^3 + 10\,H^2O) + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO^2 + 11\,H^2O$$

Natriumcarbonat (286) Chlorwasserstoff (73 = 292 v. 25 Proz.). (117)

Die Ausbeute an NaCl beträgt aus 100 Tln. kristallisierten Natriumcarbonats theoretisch 40,9 Tle.:

$$[Na^2CO^3 + 10\,H^2O] : 2\,NaCl$$
$$286 : 117 = 100 : x;\quad x = 40{,}9.$$

Um aus gewöhnlichem Kochsalz reines Chlornatrium darzustellen, versetze man die wässerige Lösung desselben (1:10) tropfenweise mit so viel Chlorbaryumlösung, bis alles Natriumsulfat zersetzt ist, lasse die Mischung absetzen, filtriere und versetze das erwärmte Filtrat mit Natriumcarbonatlösung im Überschuß. Nach 24 stündigem Stehen filtriere man die Flüssigkeit, neutralisiere das Filtrat mit Salzsäure und verdampfe die Lösung zur Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle lasse man auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter abtropfen, wasche sie alsdann mit wenig kaltem Wasser nach und trockne sie schließlich bei mäßiger Wärme.

Auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung wird aus kalt gesättigter, filtrierter Kochsalzlösung (36:100) reines Chlornatrium abgeschieden. Letzteres ist nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser zu waschen und nötigenfalls noch umzukristallisieren.

Fig. 141.

Eigenschaften. Das Chlornatrium kristallisiert unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässeriger Lösung in farblosen, luftbeständigen, wasserfreien Würfeln, welche sich bei langsamer Verdunstung zu einer hohlen, vierseitigen Pyramide mit treppenförmigen Wänden gruppieren (Fig. 141). Das natürlich vorkommende Steinsalz bildet große, farblose, durchsichtige Würfel. Bisweilen erscheinen dieselben, vielleicht infolge eigen-

tümlicher optischer Verhältnisse, violett bis intensiv blau gefärbt[1]). Das feine Pulver und die wässerige Lösung des blauen Steinsalzes sind ungefärbt. Auch beim Erhitzen verschwindet die Färbung desselben vollständig. Erhitzt man die Kochsalzkristalle, so zerknistern, dekrepitieren sie infolge der in den Hohlräumen mechanisch eingeschlossenen Mutterlauge. Bei 810° schmilzt das Chlornatrium und verdampft allmählich. Das längere Zeit geschmolzene Chlornatrium reagiert alkalisch. In kaltem und in warmem Wasser ist das Chlornatrium nahezu gleich löslich, indem 100 Tle. Wasser von 0° 35,52, von 15° 36 und von 100° 39,61 Tle. Chlornatrium lösen. In Alkohol ist es unlöslich. Das spezifische Gewicht des Chlornatriums beträgt nach Retgers 2,167 bei 17° (Wasser = 1).

Nach Poggiale lösen 100 Tle. Wasser bei

−15°	0°	5°	9°	14°	25°	40°	50°	60°	70°
32,73	35,52	35,63	35,74	35,87	36,13	36,64	36,98	37,25	37,88
			80°	90°	100°	109,7°			
			38,22	38,87	39,61	40,35 Tle. NaCl.			

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung enthält somit in 100 Tln. 26,5 Tle. Chlornatrium. Unter —10° kristallisiert das Chlornatrium in großen sechsseitigen Tafeln, denen die Formel $NaCl + 2H^2O$ zukommt. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandeln sich dieselben jedoch wieder in wasserfreie Würfel. Aus Harn kristallisiert das Chlornatrium bisweilen in wasserfreien Oktaedern. Dieselbe Änderung in der Kristallform wird auch durch die Anwesenheit von Ätznatron und von anderen Salzen veranlaßt. Infolgedessen kommt das Steinsalz zuweilen auch in Oktaederform vor.

Anwendung. Das Chlornatrium ist ein auf längere Zeit nicht zu entbehrendes Genußmittel. Es dient zur Darstellung von Salzsäure, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Salmiak und anderen Präparaten, sowie als Konservierungsmittel und zu vielen technischen Zwecken.

Spezifisches Gewicht der Chlornatriumlösung bei 15° C, nach Gerlach.

Proz. NaCl	Spezifisches Gewicht	Proz. NaCl	Spezifisches Gewicht	Proz. NaCl	Spezifisches Gewicht	Proz. NaCl	Spezifisches Gewicht
1	1,00725	8	1,05851	15	1,11146	22	1,16755
2	1,01450	9	1,06593	16	1,11938	23	1,17580
3	1,02174	10	1,07335	17	1,12730	24	1,18404
4	1,02899	11	1,08097	18	1,13523	25	1,19228
5	1,03624	12	1,08859	19	1,14315	26	1,20098
6	1,04366	13	1,09622	20	1,15107	26,395	1,20433
7	1,05108	14	1,10384	21	1,15931		

[1]) Nach H. Siedentopf ist die Ursache dieser Blaufärbung in einer Ausscheidung von ultramikroskopischen, meist nadel- oder blättchenförmigen, buntfarbigen, metallischen Natriumkriställchen zu suchen, welche innerhalb des ultramikroskopischen

Prüfung. a) Gewöhnliches Kochsalz.

Das als Speisesalz verwendete Chlornatrium ist stets verunreinigt durch kleine Mengen der Chlor- und Schwefelsäureverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Die normale Beschaffenheit ergibt sich durch folgende Merkmale:

Es sei vollkommen weiß und trocken und besitze einen rein salzigen, durchaus nicht bitteren Geschmack (Chlormagnesium). Bei der Aufbewahrung an der Luft werde es nicht feucht (Chlormagnesium, Chlorcalcium). In Wasser löse es sich möglichst klar und mit neutraler Reaktion auf; jedenfalls betrage das Ungelöste nicht mehr als $^1/_{10}$ Proz. Der durch Natriumcarbonat in der Lösung hervorgerufene Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat betrage nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen nicht mehr als 1 bis 1,5 Proz. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit schwanke zwischen 2 und 5 Proz.

Das Speisesalz sei ferner metallfrei. Eine klare, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung (1:10) zeige daher nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, selbst bei längerem Stehen, keine farbige Trübung; Schwefelammonium veranlasse nur eine sehr geringe Färbung — Eisen.

b) Reines Chlornatrium, *Natrium chloratum purum.*

Dasselbe sei ein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in 2,8 Tln. Wasser von 15° vollkommen klar und mit neutraler Reaktion löse. Die Lösung (1:20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammoniumlösung gefärbt oder getrübt — Metalle. Ebensowenig werde die Lösung desselben (1:20) durch Chlorbaryum, nach Zusatz von etwas Salzsäure — schwefelsaures Salz —, noch nach Zusatz von Ammoniak durch Kaliumoxalat oder durch Natriumphosphat — Chlorcalcium, Chlormagnesium —, noch durch Ferrocyankalium — Eisen —, noch durch verdünnte Schwefelsäure — Chlorbaryum — verändert.

Eine konzentrierte Lösung des reinen Chlornatriums gebe auf Zusatz von Platinchlorid, selbst bei längerer Aufbewahrung, keine gelbe, körnig-kristallinische Fällung von Kaliumplatinchlorid. Einige Körnchen des Salzes mittels eines Platindrahtes in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, lasse dieselbe bei Betrachtung durch ein Kobaltglas oder durch eine mit verdünnter Indigolösung gefüllte Flasche (gegen einen dunkeln Hintergrund) gar nicht oder doch nur ganz vorübergehend karmoisinrot gefärbt erscheinen — Kalisalze.

Chlorammonium: NH^4Cl.

Molekulargewicht: 53,5 (*53,11 H = 1; 53,52 O = 16*).

(In 100 Tln., NH^4: 33,77, Cl: 66,23, oder NH^3: 31,88, HCl: 68,12.)

Syn.: *Ammonium chloratum, Ammonium hydrochloratum, Ammonium muriaticum, Ammoniacum hydrochloratum, Sal ammoniacum*, Salmiak.

Geschichtliches. Schon Herodot (5. Jahrh. v. Chr.) und später Strabo (Anfang unserer Zeitrechnung) erwähnen des Salzes, welches sich

Spaltungsgefüges des Steinsalzes ungeordnet eingelagert sind. Hiermit würde das Verhalten des Chlornatriums gegen Natriumdampf usw. im Einklang stehen:

Unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen, radioaktiver Emanation, Röntgenstrahlen, sowie im Kalium- und Natriumdampf werden die Halogenverbindungen der Alkalimetalle gefärbt: KBr und KJ cyanblau, KCl heliotropfarben, NaCl gelb bis braun. Durch vorsichtiges Erhitzen nimmt letzteres eine violette bis blaue Farbe an. Eine wässerige Lösung von 10 g tiefblauem Staßfurter Steinsalz reagierte jedoch vollständig neutral (E. Schmidt).

bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien findet. Sehr häufig wurde jedoch dieses ammonische Salz mit Steinsalz verwechselt. Erst Geber (8. Jahrh.) erwähnt den Salmiak in unzweifelhafter Weise.

Vorkommen. Der Salmiak findet sich in kleiner Menge fertig gebildet in der Nähe tätiger Vulkane, in den Suffionis Toskanas (siehe S. 463), im Steinsalz, in manchen Steinkohlen (infolgedessen als Efflorescenz auf Steinkohlenfeldern, z. B. bei Zwickau), sowie gelöst im Meerwasser und im Tierkörper.

Bildung. Das Chlorammonium bildet sich durch direkte Vereinigung gleicher Volumina von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas. In früherer Zeit wurde Salmiak hauptsächlich in Ägypten, durch Sublimation des Rußes, welcher sich bei dem Verbrennen des Kamelmistes bildete, unter Zusatz von Kochsalz, dargestellt. Jetzt bereitet man denselben entweder aus den wässerigen, unreines Ammoniumcarbonat enthaltenden Flüssigkeiten, welche bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen — als Nebenprodukte der Knochenkohle- und Blutlaugensalzfabrikation — gewonnen werden, oder besonders aus den Kondensations- und Waschwässern der Leuchtgasfabriken — dem Gaswasser —, die neben freiem Ammoniak Ammoniumcarbonat, Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium usw. enthalten.

Gewinnung. Die oben erwähnten ammoniakhaltigen Flüssigkeiten werden entweder direkt mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, oder man treibt zweckmäßiger aus denselben das Ammoniak durch Erhitzen mit Kalkmilch aus und leitet dieses in verdünnte Salzsäure. Der so gewonnene Rohsalmiak wird nach Zusatz von etwas Kohle und Ammoniumphosphat oder saurem Calciumphosphat — um das Eisen zurückzuhalten — der Sublimation unterworfen. Hat man das aus den Gaswässern usw. ausgetriebene Ammoniak mit Schwefelsäure neutralisiert, so wird das so resultierende Ammoniumsulfat nach Zusatz einer äquivalenten Menge von Chlornatrium sublimiert:

$(NH^4)^2SO^4$	+	$2\,NaCl$	=	Na^2SO^4	+	$2\,NH^4Cl$
Ammoniumsulfat		Chlornatrium		Natriumsulfat		Chlorammonium.

Die Sublimation des Salmiaks geschieht entweder in flachen, gußeisernen, innen mit feuerfestem Material ausgekleideten Kesseln, welche mit einem gewölbten Deckel von demselben Material verschlossen werden, oder in Töpfen aus Steinzeug, die man mit einem blumentopfartigen Gefäße bedeckt. Für beide Apparate muß der zu sublimierende Salmiak zuvor durch Trocknen vollständig von Wasser befreit sein, und alsdann die Temperatur während der Sublimation mit großer Sorgfalt reguliert werden.

Das so erzeugte Sublimat von Salmiak: *Ammonium chloratum sublimatum*, bildet weiße, feste Massen mit faserig-kristallinischem Bruch. Dieselben besitzen die Form der zur Kondensation verwendeten Gefäße.

Um diese festen, nur schwierig zu pulvernden Massen in ein feines, kristallinisches Pulver, *Ammonium chloratum crystallisatum*, zu verwandeln, löst man die möglichst zerkleinerten Kuchen in etwas mehr als dem gleichen Gewicht kochenden Wassers auf, filtriert siedend heiß und rührt die klare Lösung bis zum Erkalten häufig um. Das auf diese Weise sich ausscheidende Kristallmehl ist auf einem Trichter zu sammeln, durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftender Salmiaklösung zu befreien und dann zu trocknen.

Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Kristallisation erzielt werden. Die letzten Reste derselben können zur Darstellung von Salmiakgeist oder als *Solutio ammonii hydrochlorati* Verwendung finden. Im letzteren Falle ist die Lösung bis auf ein spezifisches Gewicht von 1,0593, entsprechend einem Gehalt von 1 Tl. festem Chlorammonium in 5 Tln. Lösung (1 : 4), zu verdünnen.

Das Pulverisieren des Salmiaks ist in einem erwärmten, blanken Stahl- oder Steinmörser vorzunehmen.

Eigenschaften. Der Salmiak kommt im Handel entweder in runden, konkav-konvexen Kuchen von faserig-kristallinischem Gefüge — sublimierter Salmiak — oder in Gestalt eines weißen, aus kleinen, meist undeutlich ausgebildeten Oktaedern oder Würfeln bestehenden Kristallmehles vor — kristallisierter Salmiak. Die aus Wasser abgeschiedenen Kristalle besitzen meist eine federbartartige Gruppierung. Erhitzt, sublimiert der Salmiak, ohne vorher zu schmelzen, und zerfällt dabei teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff, Stoffe, die bei Abnahme der Temperatur sich jedoch wieder vereinigen — Dissoziation. Die Dichte des Salmiakdampfes beträgt daher bei 350° C, wobei die Dissoziation eine vollständige ist, nur

$$0{,}92 = \frac{1{,}25 + 0{,}59}{2} = \frac{NH^3 + HCl}{2},$$

während sie der Theorie nach 1,84 (Luft = 1) betragen sollte. Der Salmiak löst sich unter Bindung von Wärme in 2,83 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15°) und in etwas mehr als 1 Tl. Wasser von 100° auf.

Nach Alluard lösen 100 Tle. Wasser bei 718 mm Druck und

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
28,4	32,84	37,28	41,72	46,16	50,6	55,04	59,48	63,92	68,36

100°	110°	
72,8	77,24	Tle. NH^4Cl.

In Weingeist ist der Salmiak wenig löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung schwach sauer; kocht man sie einige Zeit, oder leitet man durch dieselbe anhaltend einen Luftstrom, so entweicht etwas Ammoniak, und die Lösung nimmt alsdann infolge eines Gehalts an freier Salzsäure eine stärker saure Reaktion an. Gerötetes Phenolphtaleïnpapier oder stark mit Wasser verdünnte Phenolphtaleïnlösung, die durch eine Spur Alkali gerötet ist, werden durch Salmiaklösung entfärbt. Der Salmiak verhält sich somit hierbei wie eine schwache Säure. Da auch andere Ammoniaksalze sich gegen Phenolphtaleïn ähnlich wie Salmiak verhalten, so kann Phenolphtaleïn zur Titration von Ammoniak nicht als Indikator verwendet werden (vgl. S. 257).

Bei längerer Aufbewahrung bei Luftzutritt erleidet die wässerige Salmiaklösung durch Pilzvegetationen eine Zersetzung. Schon sehr schwach alkalisch reagierende Substanzen, wie Calciumcarbonat und

Bleioxyd, bewirken beim Erwärmen mit Salmiaklösung Entwickelung von Ammoniak. Die leichte Zersetzbarkeit des Salmiaks bedingt, daß alle in Salzsäure löslichen Metalle und Metalloxyde durch Salmiak in der Wärme angegriffen werden. Letzteres ist auch bei dem Silber der Fall. Die Nitrate, Sulfate und Carbonate der Alkalimetalle werden durch häufig wiederholtes schwaches Glühen mit Salmiak allmählich in Chloride übergeführt.

Anwendung. Das Chlorammonium dient als Arzneimittel, als Reagens in der analytischen Chemie, zur Darstellung von Salmiakgeist und von Ammoniaksalzen, zum Löten usw.

Prüfung. Der Salmiak sei vollständig farb- und geruchlos; er verändere sich an der Luft nicht und verflüchtige sich beim Erhitzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen oder dabei eine Schwärzung zu zeigen. Derselbe löse sich in Wasser klar[1]) und farblos (1:4) zu einer gegen empfindliches blaues Lackmuspapier nur schwach sauer reagierenden Flüssigkeit auf. Je eine Probe der wässerigen Lösung (1:20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert — Metalle —, noch erleide dieselbe durch Kaliumoxalatlösung — Calciumverbindungen —, noch durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen, eine Trübung — Ammoniumsulfat. Der Salmiak enthalte nur Spuren von Eisenchlorid, was sich dadurch kenntlich macht, daß die wässerige Lösung desselben (1:20) durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung erst nach einiger Zeit blaßbläulich gefärbt wird und Schwefelcyankaliumlösung nur eine schwache Rosafärbung hervorruft.

Der Salmiak sei frei von Chlorbaryum, welches sich leicht durch eine Trübung erkennen läßt, die in einer wässerigen Lösung desselben (1:20) auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, meist erst nach einiger Zeit, eintritt.

Der Salmiak sei ferner frei von Schwefelcyanammonium und Cyanammonium. Die Abwesenheit des Schwefelcyanammoniums läßt sich leicht durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung zu der im Verhältnis von 1:20 bereiteten Salmiaklösung erkennen: es trete keine Rotfärbung ein. Diese Rotfärbung wird am schärfsten hervortreten, wenn man einer der Salmiaklösung gleichen Menge destillierten Wassers eine gleiche Menge Eisenchloridlösung zusetzt und dann diese Färbung mit der in der Salmiaklösung hervorgerufenen vergleicht:

$$6\,NH^4.CNS + Fe^2Cl^6 = 6\,NH^4Cl + Fe^2(CNS)^6$$

Schwefelcyanammonium Eisenchlorid Chlorammonium Rhodaneisen.

Das Cyanammonium: $NH^4.CN$, wird erkannt, indem man der Salmiaklösung (1:20) etwas Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung zufügt, dann so viel Natronlauge zugibt, bis die umgeschüttelte Lösung stark alkalisch reagiert, und schließlich das zuvor etwas erwärmte Gemisch mit Salzsäure sauer macht. Es trete auch nach längerer Zeit keine blaugrüne, sich allmählich in Gestalt von blauen Flocken — Berlinerblau — absetzende Färbung ein (s. S. 286).

1 g Salmiak, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade eingedampft, hinterlasse einen rein weißen, beim Glühen ohne Schwärzung flüchtigen Rückstand; ein Tropfen Kaliumpermanganatlösung färbe 10 ccm der wässerigen Salmiaklösung (1:20) für längere Zeit blaßrot — organische Beimengungen.

---

[1]) Der Salmiak enthält zuweilen kleine Mengen von Baryumsulfat.

Spezifisches Gewicht der Chlorammoniumlösung bei 15° C, nach Gerlach.

Proz. NH^4Cl	Spezif. Gew.	Proz. NH^4Cl	Spezif. Gew.	Proz. NH^4Cl	Spezif. Gew.	Proz. NH^4Cl	Spezif. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	21	1,06204
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04805	22	1,06479
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	23	1,06754
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	24	1,07029
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	25	1,07304
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929	26	1,07375
7	1,02180	14	1,04325				

Chlorlithium: LiCl. Wasserfreie, an der Luft zerfließliche, in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Äther (3 : 1) lösliche Oktaeder (Trennung von den übrigen Alkalichloriden). Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich unter + 10° mit 2 Mol. Kristallwasser: $LiCl + 2H^2O$, ab.

Chlorrubidium: RbCl. Glasglänzende, luftbeständige, wasserfreie Würfel, die in Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das Chlorkalium. Erhitzt, schmelzen sie leicht und verflüchtigen sich. Das Chlorrubidium vermag sich mit zwei Atomen Brom, sowie mit je einem Molekül Jodmonochlorid und Jodtrichlorid zu kristallisierbaren Verbindungen: $RbClBr^2$, $RbCl^2J$, $RbCl^4J$, zu vereinigen.

Chlorcäsium: CsCl. Wasserfreie, undeutlich ausgebildete, zerfließliche Würfel, welche leicht schmelzen und sich verflüchtigen. Mit einer salzsauren Lösung von Antimonchlorür gibt das Chlorcäsium zum Unterschied von den übrigen Chloralkalien eine kristallinische Fällung: Cäsium-Antimonchlorür, $CsCl + SbCl^3$. Gegen Brom und Jodchlorid verhält sich das Chlorcäsium ähnlich wie das Chlorrubidium.

2. Bromide.

KBr	$NaBr + 2H^2O$	NH^4Br	LiBr
Bromkalium	Bromnatrium	Bromammonium	Bromlithium.

Die Bromide der Alkalimetalle entstehen durch Neutralisation der entsprechenden Hydroxyde, Carbonate oder Bicarbonate mit Bromwasserstoffsäure, durch Wechselwirkung von Eisenbromür mit Alkalicarbonat, sowie durch Einwirkung von Brom auf die erwärmten Lösungen der Hydroxyde (neben Alkalibromat).

Bromkalium: KBr.

Molekulargewicht: 119,1 (*118,22 H = 1; 119,11 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 32,87, Br: 67,13.)

Syn.: *Kalium bromatum, Kalium hydrobromicum, Kalium hydrobromatum.*

Geschichtliches. Das Bromkalium ist zuerst im Jahre 1826 von Balard dargestellt worden.

Darstellung. a) 1 Tl. Eisenfeile oder 1 Tl. Eisenpulver wird in einem Kolben oder besser direkt in einem eisernen Kessel mit 10 Tln. Wasser übergossen und in das Gemisch alsdann an einem gut ventilierten Orte unter

Umschütteln, bzw. Umrühren 2 Tle. Brom in kleinen Quantitäten, nötigenfalls unter Abkühlen, eingetragen. Man wartet mit dem Eintragen jeder neuen Portion Brom, bis sich die anfänglich braun gefärbte Lösung wieder vollkommen entfärbt hat:

Fe	+	2 Br	=	$FeBr^2$
Eisen		Brom		Eisenbromür.
(55,9)		(160)		(215,9)

Die auf diese Weise erhaltene blaßgrüne Auflösung von Eisenbromür wird, ohne zuvor das überschüssige Eisen abzufiltrieren, in einem eisernen Kessel zum Sieden erhitzt und hierzu dann unter Umrühren so viel einer Lösung von reinem Kaliumcarbonat zugefügt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert (etwa 1,80 Tle. *Kali carb. pur.* in 10 Tln. Wasser gelöst) — O. Henry —:

$FeBr^2$	+	K^2CO^3	=	2 KBr	+	$FeCO^3$
Eisenbromür		Kaliumcarbonat		Bromkalium		Ferrocarbonat.
(215,9)		(138,2)		(238,2)		

Das ganze Gemisch läßt man alsdann noch einige Zeit kochen, um das zunächst sich abscheidende, schmutziggrüne, voluminöse Ferrocarbonat: $FeCO^3$, größtenteils in das kompaktere, schwarzbraune Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, zu verwandeln. Es geschieht dies unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid:

$$3\,FeCO^3 + xH^2O + O = 3\,CO^2 + [Fe^3O^4 + xH^2O].$$

Hierauf läßt man absetzen, bringt die klare Flüssigkeit möglichst vollständig auf ein Filter oder Kolatorium oder auf einen Spitzbeutel, kocht den Eisenrückstand noch ein oder mehrere Male mit Wasser aus und befreit ihn schließlich durch Auswaschen mit heißem destilliertem Wasser vollständig von Bromkalium. Die gesamte Bromkaliumlösung, welche auf diese Weise erhalten wird, ist nach dem Filtrieren im Wasserbade zur Kristallisation einzudampfen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind nach sorgfältigem Abtropfen auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter, zunächst zwischen Fließpapier bei mäßiger Wärme und schließlich noch kurze Zeit bei 90 bis 100° C zu trocknen.

Die nach Abscheidung der ersten, bezüglich der zweiten Kristallisation resultierende Mutterlauge ist vor dem weiteren Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure zu neutralisieren.

b) In ein beliebiges Quantum von erwärmter, chlorfreier Kalilauge von 15 Proz. wird unter Umrühren so lange Brom in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit fast neutrale Reaktion und eine dauernde gelbrote Färbung angenommen hat (Balard):

6 KOH	+	6 Br	=	5 KBr	+	$KBrO^3$	+	$3\,H^2O$
Kaliumhydroxyd		Brom		Bromkalium		Kaliumbromat		Wasser.
(336,6)		(480)		(595,5)		(167,1)		

Die so erhaltene Lösung wird unter Zusatz von etwas gepulverter Holzkohle ($^1/_{10}$ vom angewendeten Brom) zur Trockne verdampft und dann die Salzmasse behufs Reduktion des Kaliumbromats in einem Porzellantiegel oder bei größeren Mengen in einem gußeisernen Gefäß schwach geglüht:

$$KBrO^3 + 3\,C = KBr + 3\,CO.$$

Das Kaliumbromat geht bei schwacher Rotglut auch ohne Kohlezusatz bereits in Bromkalium über:

$$KBrO^3 = KBr + O^3.$$

Die geglühte Masse ist mit Wasser auszulaugen und die Lösung nach dem Filtrieren zur Kristallisation einzudampfen. Die Ausbeute an Brom-

kalium beträgt der Theorie nach aus 100 Tln. Brom 148,88 Tle. Bromkalium:

$$\mathrm{Br} : \mathrm{KBr}$$
$$80 : 119{,}1 = 100 : x; \quad x = 148{,}88.$$

In praxi erhält man natürlich etwas weniger.

Für die Darstellung des Bromkaliums in kleineren Mengen empfiehlt sich die Bereitung desselben aus Eisenbromür. Die Darstellung im großen pflegt nach der unter b) angegebenen Methode zu geschehen. Die Darstellung des Bromkaliums durch Wechselwirkung von Brombaryum mit Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat, sowie durch Einwirkung von Brom auf Kaliumbicarbonat bietet für die Praxis keinerlei Vorteile im Vergleich zu den unter a) und b) beschriebenen Methoden.

Eigenschaften. Das Bromkalium kristallisiert in luftbeständigen, farblosen, glänzenden Würfeln, welche bei der Abscheidung aus neutraler, nicht zu konzentrierter Lösung meist durchsichtig, bei der Abscheidung aus konzentrierter, besonders alkalischer Lösung dagegen matt und undurchsichtig erscheinen. Das Bromkalium löst sich bei 15°, unter Erzeugung einer starken Temperaturerniedrigung, in $1^3/_4$ Tln. Wasser, bei 100° in 1 Tl. Wasser. Nach Kremers löst sich 1 Tl. Bromkalium bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
1,87	1,55	1,34	1,18	1,07	0,98 Tln. Wasser.

In Alkohol von 90 Proz. löst sich das Bromkalium im Verhältnis von 1 : 200. Das spezifische Gewicht des Salzes beträgt 2,681 bei 15° (Topsoë). Bei 740° schmilzt das Bromkalium; bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich dasselbe. Die wässerige Lösung desselben besitzt neutrale Reaktion und einen stechend salzigen Geschmack. Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen veranlassen weiße Fällungen der entsprechenden Brommetalle; Silberlösung bewirkt einen gelben Niederschlag von Bromsilber, welches sich in Ammoniak nur langsam auflöst. Verdünnte Quecksilberchloridlösung ruft keine Fällung hervor; vermischt man dagegen gesättigte Lösungen von Bromkalium und von Quecksilberchlorid, so entsteht ein weißer Niederschlag von Quecksilberbromid: $HgBr^2$ (Unterschied vom Jodkalium).

Palladiumoxydulnitrat erzeugt in Bromkaliumlösung einen rotbraunen Niederschlag von Palladiumbromür: $PdBr^2$; Palladiumchlorür verursacht dagegen keine Fällung. Platinchlorid scheidet gelbes Kaliumplatinchlorid: K^2PtCl^6, ab. Bei Anwendung von überschüssiger konzentrierter Bromkaliumlösung entsteht ein roter, bromhaltiger Niederschlag: $K^2PtCl^4Br^2$.

Brom löst sich in wässeriger Bromkaliumlösung (1 : 1) unter Wärmeentwickelung zu einer dicken, schwarzbraunen, vielleicht Kaliumtribromid: KBr^3, enthaltenden Flüssigkeit, die sich mit Wasser ohne Abscheidung von Brom mischt, an der Luft dagegen Brom abspaltet. Chlorwasser scheidet aus der Lösung des Bromkaliums Brom ab, welches teilweise in der Flüssigkeit mit gelber Farbe gelöst bleibt, teilweise in Gestalt von braunen Dämpfen entweicht. Setzt man Chlorwasser im

Überschuß zu, so verschwindet die Gelbfärbung wieder, indem farbloses Chlorbrom gebildet wird.

Verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure verändern die wässerige Bromkaliumlösung nicht. Konzentrierte Schwefelsäure scheidet Brom ab, unter gleichzeitiger Entwickelung von Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt ebenfalls eine Abscheidung von Brom.

Durch Eisenchloridlösung erleidet das Bromkalium, selbst bei 100°, keine Zersetzung; Kaliumpermanganatlösung wird selbst beim Erwärmen durch Bromkalium nicht verändert (Unterschied vom Jodkalium).

Anwendung. Das Bromkalium findet gegen Nervenleiden, Epilepsie usw. arzneiliche Verwendung.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Bromkaliumlösung bei 19,5°, nach Kremers:

Proz. KBr:	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Spezif. Gew.:	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

Prüfung. Die Reinheit des Bromkaliums ergibt sich außer durch obige Kennzeichen noch durch folgende Reaktionen:

Kaliumbromat: $KBrO^3$. Die im Verhältnis von 1:10 bereitete Bromkaliumlösung nehme nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion keine Gelbfärbung von ausgeschiedenem Brom an und lasse das letztere weder durch den Geruch, noch durch die Gelbfärbung des mit der Flüssigkeit geschüttelten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs erkennen:

$$5\,KBr + KBrO^3 + 3\,H^2SO^4 = 3\,K^2SO^4 + 3\,H^2O + 6\,Br.$$

Auch durch Befeuchten von etwas fein verriebenem Bromkalium, welches sich auf weißem Porzellan befindet, mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich an der eintretenden Gelbfärbung, wenn auch weniger empfindlich, die Anwesenheit des Kaliumbromats erkennen.

Nach den Versuchen von E. Biltz macht sich der Gehalt an Kaliumbromat nach der ersteren Methode in folgender Weise bemerkbar:

1	Proz. $KBrO^3$:	bräunliche	Färbung;	Brom exhalierend,	
1/10	„ „	zitronengelbe	„	starker Bromgeruch,	
1/100	„ „	blaßgelbe	„	noch wahrnehmbarer Geruch,	
1/200	„ „	sehr blaßgelbe	„	kein Geruch,	
1/300	„ „	zweifelhafte	„	„	„
1/500	„ „	keine Färbung mehr		„	„

Kaliumcarbonat. Das Bromkalium besitze neutrale oder doch nur äußerst schwach alkalische Reaktion. Dieselbe wird am geeignetsten ermittelt, indem man auf einen mit Wasser befeuchteten Streifen empfindlichen roten Lackmuspapiers etwas zerriebenes Bromkalium legt. Es wird sich dann bei Gegenwart von Alkalicarbonat entweder sofort oder nach einiger Zeit um dasselbe herum ein mehr oder minder intensiv blau gefärbter Fleck bilden. Nach den Versuchen von E. Biltz zeigen sich die verschiedenen Mengen von beigemengtem Kaliumcarbonat in folgender Weise hierbei an:

1/20	Proz. K^2CO^3:	nach langer Zeit kaum bemerkbar blau,
1/10	„ „	nach längerer Zeit violettblau,
1/5	„ „	sogleich violettblau,
1/2	„ „	„ blau,
1	„ „	„ stark blau.

Die *Pharmac. germ., Ed. IV*, verlangt, daß rotes Lackmuspapier unter obigen Bedingungen nicht sofort violettblau gefärbt wird.

Kaliumsulfat. Die mit Salzsäure versetzte Lösung (1 : 20) werde durch Chlorbaryumlösung auch bei längerer Aufbewahrung nicht getrübt.

Jodkalium. a) 10 ccm der wässerigen Lösung des Bromkaliums (1:20) werden mit zwei bis drei Tropfen Eisenchloridlösung und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff versetzt. Es mache sich nach dem Umschütteln keine violettrote Färbung des Chloroforms oder des Schwefelkohlenstoffs infolge einer Ausscheidung von Jod bemerkbar.

b) Die Bromkaliumlösung (1:20) werde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Stärkelösung und einem Tropfen sehr verdünnter Kaliumnitritlösung versetzt. Es trete keine Blaufärbung — Jodstärke — ein.

Kalium- oder Natriumnitrat. Das Bromkalium werde im Verhältnis von 1:20 in verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und die Lösung in einem Kölbchen gekocht. Es trete alsdann keine durch freies Brom bewirkte Braunfärbung ein, bedingt durch die aus dem Salpeter gebildete Salpetersäure. Ein Gehalt an Kaliumbromat veranlaßt eine gleiche Reaktion, jedoch wird sie bei Anwesenheit von Salpeter ungleich stärker ausfallen.

Die Gegenwart von Nitraten kann in dem Bromkalium (auch bei Gegenwart von Kaliumbromat) auch durch die Ammoniakentwickelung erkannt werden, welche eintreten würde, wenn man 1 Tl. nitrathaltigen Bromkaliums mit 1 Tl. Eisenfeile, 1 Tl. Zinkfeile und 5 Tln. Kalilauge erwärmt.

Bromnatrium. An einem zuvor sorgfältig ausgeglühten Platindraht erhitzt, muß das zerriebene Bromkalium die Flamme von Beginn an violett färben. Vorhandenes Natriumsalz würde eine Gelbfärbung der Flamme verursachen.

Metalle. Die wässerige Lösung des Bromkaliums (1:20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammoniumlösung verändert. Die Gegenwart von Eisen würde sich auch in der 1:20 bereiteten wässerigen Bromkaliumlösung durch Ferrocyankaliumlösung nachweisen lassen: Blaufärbung.

Chlorkalium. Da das Bromkalium des Handels stets kleinere oder größere Mengen von Chlorkalium enthält, so ist es, um ein Urteil über die Menge des vorhandenen Chlorkaliums zu gewinnen, erforderlich, eine maßanalytische Bestimmung des Chlors mittels $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (17 g $AgNO^3$ im Liter, s. dort) auszuführen.

Nach den Gleichungen:

$AgNO^3$	+	KBr	=	AgBr	+	KNO^3
Silbernitrat		Bromkalium		Bromsilber		Kaliumnitrat
(170)		(119,1)				
$AgNO^3$	+	KCl	=	AgCl	+	KNO^3
Silbernitrat		Chlorkalium		Chlorsilber		Kaliumnitrat
(170)		(74,6)				

fällen 119,1 Tle. Bromkalium 170 Tle. Silbernitrat, es genügen aber schon 74,6 Tle. Chlorkalium, um dieselbe Menge Silbernitrat zu fällen. Ist daher ein Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt, so muß bei Anwendung einer bestimmten Menge desselben die Quantität des zur Fällung erforderlichen Silbernitrats sich erhöhen, und zwar um so mehr, je mehr Chlorkalium vorhanden ist. Aus diesem Mehrverbrauch an Silbernitrat läßt sich die Menge des Chlorkaliums berechnen.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Etwa 4 g zerriebenen Bromkaliums werden bei 100° vollständig ausgetrocknet, hiervon dann genau 3 g abgewogen, diese in einem 500 ccm-Kolben in

Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm verdünnt. Von dieser Lösung sind 50 ccm (= 0,3 g KBr) mittels einer Pipette abzumessen, in ein Becherglas zu bringen, mit 50 ccm Wasser zu verdünnen und mit obiger $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung unter stetem Umrühren (siehe S. 160) zu titrieren.

Da die $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach obiger Gleichung 1 ccm derselben 0,01191 g KBr. Ist daher das getrocknete Bromkalium rein, d. h. frei von Chlorkalium und anderen fremden Salzen, so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g dieses Bromkaliums genau 25,2 ccm obiger Silberlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}01191 : 1 = 0{,}3 : x; \quad x = 25{,}2.$$

Enthält das Bromkalium anderweite fremde Salze (Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumcarbonat), so wird schon weniger Silberlösung zur Ausfällung genügen; enthält es dagegen Chlorkalium, so wird eine größere Menge dieser Silberlösung erforderlich sein. Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird:

Bromkalium	mit	1	Proz.	Chlorkalium	25,35	ccm	Silberlösung
„	„	2	„	„	25,50	„	„
„	„	3	„	„	25,65	„	„
„	„	4	„	„	25,80	„	„
„	„	5	„	„	25,95	„	„
„	„	6	„	„	26,10	„	„
„	„	7	„	„	26,25	„	„
„	„	8	„	„	26,40	„	„
„	„	9	„	„	26,55	„	„
„	„	10	„	„	26,70	„	„
„	„	15	„	„	27,45	„	„
„	„	20	„	„	28,20	„	„

erfordern.

Ein Gehalt von 1 Proz. Chlorkalium ist nach der *Pharmac. germ.. Ed. IV*, gestattet.

Bromnatrium: $NaBr + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 139 (*138 H = 1; 139,04 O = 16*).

(In 100 Tln., **Na**: 16,58, **Br**: 57,52, $\mathbf{H^2O}$: 25,90.)

Geschichtliches. Das Bromnatrium ist erst in der neueren Zeit als beruhigendes Mittel bei Nervenleiden in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Das Bromnatrium wird entsprechend dem Bromkalium, unter Anwendung der korrespondierenden Natriumverbindungen, bereitet. Gewöhnlich wird es durch Wechselwirkung von Eisenbromür mit Natriumcarbonat gewonnen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die aus 1 Tl. Eisenpulver, 10 Tln. Wasser und 2 Tln. Brom gewonnene Eisenbromürlösung (vgl. S. 547), ohne sie zu filtrieren, zum Kochen und fügt Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion [etwa 3,6 Tle. ($Na^2CO^3 + 10H^2O$) in 10 Tln. Wasser gelöst] zu:

$$FeBr^2 + (Na^2CO^3 + 10H^2O) = 2NaBr + FeCO^3 + 10H^2O$$

Eisenbromür (215,9) — Natriumcarbonat (286) — (206) — Ferrocarbonat — Wasser.

Die erzielte Bromnatriumlösung ist entsprechend der des Bromkaliums zu behandeln (s. S. 548).

Soll das Bromnatrium als wasserfreies Salz erhalten werden (*Pharmac. germ., Ed. IV*), so dampfe man die zuvor mit etwas Bromwasserstoffsäure

genau neutralisierte Lösung im Wasserbade bei mäßiger Wärme zur Trockne ein, oder man entwässere das kristallisierte, 2 Mol. H^2O enthaltende Salz durch Austrocknen in einer Porzellanschale im Wasserbade.

100 Tle. Brom liefern der Theorie nach 128,75 Tle. NaBr und 173,75 Tle. $NaBr + 2H^2O$.

Eigenschaften. Das Bromnatrium kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Säulen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Über 30° C scheidet es sich in wasserfreien Würfeln aus. Das Bromnatrium löst sich bei 15° in etwa 1,2 Tln., bei 100° in etwa 0,8 Tln. Wasser. In Alkohol löst es sich im Verhältnis von 1:5. Wasserfrei schmilzt es bei 749°. An der Luft erleidet es im wasserfreien Zustande keine Veränderung. In dem Verhalten gegen Agenzien gleicht das Bromnatrium dem Bromkalium.

Spezifisches Gewicht der Bromnatriumlösung bei 19,5° nach Kremers:

Proz. NaBr:	5	10	15	20	25	30	35	40
Spezif. Gew.:	1,040	1,080	1,125	1,175	1,226	1,281	1,344	1,410

Prüfung. Die Reinheit des Bromnatriums ergibt sich außer durch obige Merkmale durch die unter Bromkalium angegebenen Reaktionen.

Bromkalium. Durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch Bromnatrium (am Platindraht) gelb gefärbte Flamme gar nicht oder doch nur ganz vorübergehend rot gefärbt erscheinen.

Wassergehalt. Das nach der *Pharmac. germ.*, *Ed. IV*, offizinelle Bromnatrium soll beim Trocknen bei 100° C höchstens 5 Proz. am Gewicht verlieren.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an **Chlornatrium**, von dem etwa 1 Proz. als Verunreinigung zu gestatten ist, löse man 3 g des bei 100° **vollständig** ausgetrockneten Salzes in Wasser zu 500 ccm und unterwerfe 50 ccm dieser Lösung (= 0,3 g NaBr) der Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung in der unter „Bromkalium“ beschriebenen Weise.

Da die $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach der Gleichung:

$AgNO^3$	+	NaBr	=	AgBr	+	$NaNO^3$
Silbernitrat		Bromnatrium		Bromsilber		Natriumnitrat
(170)		(103)				

1 ccm derselben (= 0,017 g $AgNO^3$) 0,0103 g NaBr. Ist daher das getrocknete Bromnatrium rein, d. h. frei von Chlornatrium und anderen fremden Salzen, so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g dieses Bromnatriums 29,12 ccm obiger Silbernitratlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}0103 : 1 = 0{,}3 : x; \quad x = 29{,}12.$$

Enthält das Bromnatrium **Natriumsulfat**, **Natriumnitrat** usw., so wird weniger Silberlösung als 29,12 ccm schon zur Ausfällung genügen; enthält es dagegen Chlornatrium, so wird eine größere Menge dieser Silberlösung erforderlich sein.

Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird:

Bromnatrium	mit	1	Proz. Chlornatrium	29,34 ccm	Silberlösung
„	„	2	„ „	29,57 „	„
„	„	3	„ „	29,79 „	„
„	„	4	„ „	30,03 „	„
„	„	5	„ „	30,23 „	„
„	„	6	„ „	30,46 „	„

Bromnatrium mit	7	Proz.	Chlornatrium	30,67 ccm	Silberlösung
"	" 8	"	"	30,89 "	"
"	" 9	"	"	31,12 "	"
"	" 10	"	"	31,34 "	"

erfordern.

Bromammonium: NH^4Br.

Molekulargewicht: 98 *(97,29 H = 1; 98,03 O = 16).*

(In 100 Tln., NH^4: 18,40, Br: 81,60 oder NH^3: 17,38, HBr: 82,62.)

Geschichtliches. Das Bromammonium wird neuerdings an Stelle von Bromkalium als Arzneimittel angewendet.

Darstellung. Das Bromammonium läßt sich leicht erhalten durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure mit wässerigem Ammoniak und Eindampfen der Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge überschüssigen Ammoniaks. Zweckmäßiger kann dasselbe durch Eintragen von Brom in wässeriges Ammoniak und Eindampfen der ammoniakalischen Lösung dargestellt werden. Zu diesem Zweck lasse man unter Abkühlung zu Salmiakgeist, der sich in einem Kolben befindet, so lange tropfenweise Brom zufließen (aus einem Scheidetrichter), bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung angenommen hat. Letztere beseitige man alsdann durch Zusatz von etwas Ammoniak und dampfe alsdann die Flüssigkeit, unter zeitweiligem Zufügen einiger Tropfen Salmiakgeist, zur Kristallisation ein. Die ausgeschiedenen Kristalle sammele man auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter und trockne dieselben, nach dem sorgfältigen Abtropfen, zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur.

Die nach letzterer Angabe (Balard, Schönbein) frisch bereitete Bromammoniumlösung enthält eine geringe Menge einer sauerstoffhaltigen Bromverbindung ($NH^4.BrO$?), die sich jedoch schon beim Stehenlassen, schneller noch beim Eindampfen derselben vollständig in Bromammonium verwandelt. Sollte das auskristallisierte Bromammonium wider Erwarten noch von dieser Verbindung enthalten (Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure, s. unten), so löse man, um dieselbe zu entfernen, das Salz nochmals in Wasser, füge Schwefelwasserstoffwasser zu, bis die Lösung deutlich danach riecht, und erwärme. Die geruchlose, erkaltete Flüssigkeit werde sodann filtriert und unter Zusatz von etwas Ammoniak zur Kristallisation oder zur Trockne eingedampft:

3 Br	+	$4NH^3$	=	$3NH^4Br$	+	. N
Brom		Ammoniak		Bromammonium		Stickstoff.
(240)		(68 = 680 Salmiakgeist von 10 Proz.)		(294)		

Eigenschaften. Das Bromammonium bildet ein weißes, kristallinisches, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver, oder bei langsamer Verdunstung farblose, säulenförmige Kristalle. Das Bromammonium ist sublimierbar; hierbei erleidet es, ähnlich dem Salmiak, eine Dissoziation in Ammoniak und Bromwasserstoff. An der Luft, sowie beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung nimmt es saure Reaktion und unter Umständen auch gelbliche Farbe an. Es löst sich unter starker Wärmebindung in 1,5 Tln. Wasser und in etwa 30 Tln. Alkohol. Die wässerige Lösung (weniger die Lösung in Alkohol) zeigt, infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung, schwach saure Reaktion.

Spezifisches Gewicht der Bromammoniumlösung bei 15° C:

Proz. NH^4Br:	5	10	15	20	30	40
Spezif. Gew.:	1,0326	1,0652	1,096	1,1285	1,1921	1,292

Prüfung. Das Bromammonium sei farblos, vollkommen flüchtig und nur von sehr schwach saurer Reaktion. Die wässerige Lösung (1 : 20) färbe sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gelb — unterbromigsaures, bzw. bromsaures Salz —, ebensowenig erleide sie eine Trübung — Baryumsalze.

Die Prüfung des Bromammoniums auf Ammoniumsulfat, Jodammonium und Metalle ist entsprechend der des Bromkaliums auszuführen.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Chlorammonium, von dem etwa 1 Proz. als Verunreinigung zu gestatten ist, löse man 3 g des bei 100° vollständig ausgetrockneten Salzes in Wasser zu 500 ccm und unterwerfe 50 ccm dieser Lösung (= 0,3 g NH^4Br) in der unter „Bromkalium" beschriebenen Weise der Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung.

Da die $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung 17 g $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach der Gleichung:

$AgNO^3$	+	NH^4Br	=	$AgBr$	+	$NH^4.NO^3$
Silbernitrat		Bromammonium		Bromsilber		Ammoniumnitrat
(170)		(98)				

1 ccm derselben (= 0,017 g $AgNO^3$) 0,0098 g NH^4Br. Ist das getrocknete Bromammonium rein (vgl. Bromkalium), so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g desselben 30,61 ccm obiger Silberlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}0098 : 1 = 0{,}3 : x; \quad x = 30{,}61.$$

Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird dagegen:

Bromammonium	mit	1	Proz.	Chlorammonium	30,87	ccm	Silberlösung
„	„	2	„	„	31,12	„	„
„	„	3	„	„	31,37	„	„
„	„	4	„	„	31,63	„	„
„	„	5	„	„	31,89	„	„
„	„	6	„	„	32,14	„	„
„	„	7	„	„	32,40	„	„
„	„	8	„	„	32,65	„	„
„	„	9	„	„	32,92	„	„
„	„	10	„	„	33,17	„	„

erfordern.

Bestimmung des Chlors im Brom.

Wie S. 270 erörtert ist, eignet sich das Bromammonium dazu, um den Chlorgehalt des käuflichen Broms zu ermitteln. Zu diesem Zwecke führe man etwa 5 g Brom nach vorstehenden Angaben mittels chlorfreien Salmiakgeistes in Bromammonium über, verdampfe die erzielte Lösung des Salzes unter zeitweiligem Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit zur Trockne und trockne den Rückstand bei 100° C. Hierauf wäge man davon, wie oben erörtert ist, 3 g zu 500 ccm Lösung ab und unterwerfe 50 ccm davon (= 0,3 g NH^4Br) der Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Aus der verbrauchten Zahl von Cubikcentimetern läßt sich dann nach vorstehender Tabelle der Gehalt des Salzes an Chlorammonium und hieraus auch der Gehalt des Broms an Chlor berechnen.

Angenommen, es seien zur Titration von 50 ccm obiger Bromammoniumlösung 30,9 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung verbraucht, so würde in dem an-

gewendeten Bromammonium nach obiger Tabelle 1 Proz. Chlorammonium enthalten oder 99 Tle. NH^4Br mit 1 Tl. NH^4Cl gemischt sein. Da 99 Tle. NH^4Br 80,82 Tle. Br und 1 Tl. NH^4Cl 0,664 Tle. Cl enthalten:

$$\underset{(98)}{NH^4Br} : \underset{(80)}{Br} = 99 : x; \quad x = 80{,}82$$

$$\underset{(53{,}5)}{NH^4Cl} : \underset{(35{,}5)}{Cl} = 1 : x; \quad x = 0{,}664,$$

so enthalten 81,484 Tle. = 80,82 + 0,664 (Br + Cl) 0,664 Tle. Cl; 100 Tle. also 0,815 Tle. Chlor:

$$81{,}484 : 0{,}664 = 100 : x; \quad x = 0{,}815.$$

Das angewendete Brom enthielt somit 0,815 Proz. Chlor.

Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Bromwasserstoffsäure.

12 g offizineller Bromwasserstoffsäure werden nach obigen Angaben durch Sättigung mit chlorfreiem Salmiakgeist, in Bromammonium verwandelt, von dem bei 100° getrockneten Salz 3 g zu 500 ccm gelöst und von dieser Lösung 50 ccm (= 0,3 g NH^4Br) der Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (s. oben) unterworfen.

Angenommen, es seien zur Titration von 50 ccm obiger Bromammoniumlösung 30,9 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so würde in dem angewendeten Bromammonium nach obiger Tabelle 1 Proz. Chlorammonium enthalten oder 99 Tle. NH^4Br mit 1 Tl. NH^4Cl gemischt sein. Da 99 Tle. NH^4Br 81,82 Tle. HBr und 1 Tl. NH^4Cl 0,68 Tle. HCl enthalten, so enthalten 82,50 Tle. = 81,82 + 0,68 (HBr + HCl) 0,68 Tle. HCl; 100 Tle. also 0,824 Tle. HCl:

$$82{,}50 : 0{,}68 = 100 : x; \quad x = 0{,}824.$$

In 100 Tln. offizineller, 25prozentiger Bromwasserstoffsäure würden somit 0,206 Proz. HCl enthalten sein.

Die *Pharm. germ. Ed. IV* läßt zur Ermittelung des HCl-Gehaltes 3 g offizineller Bromwasserstoffsäure zu 100 ccm mit Wasser verdünnen, von dieser Lösung 10 ccm (= 0,3 g) mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisieren und diese Flüssigkeit dann mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung titrieren. Es sollen hierzu (0,09074 NH^4Br) höchstens 9,3 ccm oder auf 0,3 NH^4Br nur 30,74 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung verbraucht werden. Die offizinelle Bromwasserstoffsäure soll somit höchstens 0,099 Proz. HCl enthalten.

Bromlithium: LiBr, bildet zerfließliche Kristallkrusten. Zur Darstellung desselben neutralisiere man Bromwasserstoffsäure mit Lithiumcarbonat oder setze Eisenbromür mit Lithiumcarbonat um und verfahre wie bei der Darstellung des Bromnatriums (1 Tl. Eisenpulver, 10 Tle. Wasser, 2 Tle. Brom, etwa 0,95 Tle. Lithiumcarbonat).

Bromrubidium: RbBr, kristallisiert ähnlich dem Bromkalium in wasserfreien, glänzenden, luftbeständigen Würfeln. Rubidiumtribromid: $RbBr^3$, bildet glänzende, rote Kristalle des rhombischen Systems.

Bromcäsium: CsBr, ist dem Bromrubidium sehr ähnlich.

3. Jodide.

KJ	$NaJ + 2H^2O$	NH^4J	LiJ
Jodkalium	Jodnatrium	Jodammonium	Jodlithium.

Die Darstellung der Jodide der Alkalimetalle entspricht der der Bromide.

Jodkalium: KJ.

Molekulargewicht: 166,1 (*164,76 H = 1; 166,12 O = 16*).
(In 100 Tln., K: 23,57, J: 76,43.)

Syn.: *Kalium jodatum, Kalium hydrojodicum, Kalium hydrojodatum.*

Geschichtliches. Das Jodkalium ist im Jahre 1821 von D. Coindet in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung: a) In einer geräumigen Porzellanschale oder in einem eisernen Kessel übergieße man 1 Tl. Eisenfeile oder 1 Tl. Eisenpulver mit der achtfachen Menge destillierten Wassers und trage unter Umrühren, nötigenfalls unter Abkühlen, 3 Tle. Jod in kleinen Portionen ein. Das Jod löst sich unter Entwickelung von Wärme in Gestalt von Eisenjodür auf:

Fe	+	2 J	=	FeJ^2
(55,9)		(254)		(309,9)
Eisen		Jod		Eisenjodür.

Die schließlich resultierende, blaßgrün gefärbte Eisenjodürlösung werde nach dem Absetzen von dem ungelöst gebliebenen Eisen abfiltriert, der Rückstand mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und sodann in der grün gefärbten Flüssigkeit noch 1 Tl. Jod aufgelöst:

$3FeJ^2$	+	J^2	=	Fe^3J^8
(929,7)		(254)		(1183,7)
Eisenjodür		Jod		Eisenjodürjodid.

Alsdann bringe man in einem eisernen Kessel eine Lösung von 2,2 Tln. trockenen, reinen Kaliumcarbonats: K^2CO^3, oder von 3,2 Tln. Kaliumbicarbonats: $KHCO^3$, in 10 bis 12 Tln. destillierten Wassers zum Kochen und gieße in dieselbe die in obiger Weise erhaltene klare, braune Lösung von Eisenjodürjodid, unter Umrühren, in einem dünnen Strahle ein. Man prüfe sodann die Flüssigkeit mit Lackmuspapier, ob sie schwach alkalisch ist, anderenfalls füge man noch eine kleine Menge Kaliumcarbonatlösung zu.

Nachdem die Mischung noch einige Minuten im Kochen erhalten worden ist, lasse man absetzen, koliere die klare Flüssigkeit von dem Eisenoxyduloxyd ab und koche letzteres noch einige Male mit Wasser aus, um es schließlich auf einem Kolatorium oder auf einem Spitzbeutel zu sammeln und hier noch vollständig mit Wasser auszuwaschen (Baup, Fredecking):

Fe^3J^8	+	$4K^2CO^3$	+	xH^2O	=	8 KJ	+	$4CO^2$	+	$[Fe^3O^4 + xH^2O]$
(1183,7)		(552,8)				(1328,8)				Eisenoxyduloxydhydrat,
Eisenjodürjodid										
Fe^3J^8	+	$8KHCO^3$	+	xH^2O	=	8 KJ	+	$8CO^2$	+	$[Fe^3O^4 + xH^2O]$
(1183,7)		(800,8)				(1328,8)				

Stellt man nur eine kleine Menge von Jodkalium dar, so kann zur Gewinnung des Eisenjodürs ein Glaskolben, zur Fällung mit Kaliumcarbonat eine Porzellanschale und zum Sammeln des Eisenoxyduloxyds ein Trichter mit Filter benutzt werden. Das gebildete Eisenoxyduloxyd kann nach dem sorgfältigen Auswaschen zur Darstellung von Eisenchlorid oder anderer Eisenoxydpräparate Verwendung finden.

Die so gewonnenen Lösungen von Jodkalium sind, nachdem sie miteinander gemischt und dann filtriert worden sind, im Wasser- oder Sandbade in einer flachen Porzellanschale bis zur Salzhaut einzudampfen und dann langsam erkalten zu lassen.

b) In ein beliebiges Quantum möglichst frisch bereiteter, chlorfreier Kalilauge von 15 Proz., welche zuvor erwärmt worden ist, werde Jod so lange in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit kaum mehr alkalisch reagiert und dauernd gelbbraun gefärbt erscheint (Gay-Lussac):

6 KOH	+	6 J	=	5 KJ	+	KJO^3	+	$3 H^2O$
(336,6)		(762)		(830,5)		(214,1)		
Kaliumhydroxyd		Jod		Jodkalium		Kaliumjodat		Wasser.

Um das mitgebildete Kaliumjodat in Jodkalium zu verwandeln, dampfe man die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas feinem Holzkohlenpulver (ungefähr $^1/_{10}$ vom angewendeten Jod) zur Trockne ein und erhitze dann den vollkommen trockenen und gleichmäßig gemischten Rückstand in einem Porzellan- oder in einem hessischen Tiegel, bei größeren Mengen in einem gußeisernen Gefäße (Grapen). Die Zersetzung des Kaliumjodats findet schon bei schwachem Glühen unter lebhaftem Verglimmen der Kohle statt (L. Freundt):

KJO^3	+	3 C	=	KJ	+	3 CO
Kaliumjodat		Kohle		Jodkalium		Kohlenoxyd.

Die Salzmasse ist alsdann in Wasser zu lösen und die Lösung nach dem Filtrieren zur Salzhaut einzudampfen.

Die nach der Methode a) oder b) erzeugten Jodkaliumkristalle werden, nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hat, auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter gesammelt und, nach dem vollständigen Abtropfen, zwischen Fließpapier bei mäßiger Wärme getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen, je nach der Menge des in Arbeit genommenen Materials, nötigenfalls nach Neutralisation mit farbloser, ex tempore bereiteter Jodwasserstoffsäure (s. S. 290), noch eine zweite und dritte Kristallisation erzielt werden.

Sollten die letzten Mutterlaugen etwas Kaliumjodat enthalten (vgl. Prüfung des Jodkaliums), so kann letzteres durch Eindampfen mit etwas Kohle und schwaches Glühen des Rückstandes, sowie auch dadurch entfernt werden, daß man die mit Wasser verdünnte Jodkaliummutterlauge mit etwas Eisenpulver, unter häufigem Umschwenken, längere Zeit im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der filtrierten Lösung keine Reaktion auf Kaliumjodat mehr liefert (s. unten).

Die letzten Mutterlaugen des Jodkaliums können unter Berücksichtigung ihres, durch das spezifische Gewicht zu ermittelnden Gehaltes an KJ (s. unten), nach der Neutralisation mit Salzsäure, auch zur Darstellung von Quecksilberjodid Verwendung finden. Wollte man aus derselben das Jod wieder abscheiden, so könnte dies durch Destillation mit einer entsprechenden Menge Eisenchloridlösung geschehen (s. S. 278).

Die theoretische Ausbeute an Jodkalium beträgt aus 100 Tln. Jod 130,8 Tle.:

$$\underset{127}{J} : \underset{166,1}{KJ} = 100 : x; \quad x = 130,8;$$

in praxi vielleicht 120 bis 125 Tle.

Für die Darstellung kleinerer Mengen von Jodkalium ist die unter a) angegebene Methode aus Eisenjodürjodid zu empfehlen. Die unter b) beschriebene Darstellungsweise pflegt bei der fabrikmäßigen Gewinnung verwendet zu werden. Die Darstellung des Jodkaliums durch Wechselwirkung von ex tempore bereitetem Jodbaryum oder Jodcalcium (s. dort) mit Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat, ist im Vergleich zu obigen Methoden eine für die Praxis wenig vorteilhafte.

Eigenschaften. Das Jodkalium bildet große, farblose, gewöhnlich undurchsichtige, luftbeständige Würfel, ohne Wassergehalt. Aus nicht zu konzentrierten, neutralen Lösungen scheidet sich das Salz meist in durchsichtigen Würfeln aus, wogegen aus alkalischen, namentlich sehr konzentrierten Laugen sich leicht matte, undurchsichtige Kristalle derselben Form bilden. Das Jodkalium besitzt einen scharf salzigen Geschmack. Das spezifische Gewicht desselben beträgt 2,9 bis 3,0 bei 15°. Das Jodkalium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmebindung schon in drei Viertel seines Gewichtes Wasser zu einer farblosen, im reinen Zustande neutral reagierenden Flüssigkeit. Nach Kremers bedarf 1 Tl. Jodkalium zur Lösung

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°	
	0,79	0,70	0,63	0,57	0,53	0,51	Tle. Wassers.

In Alkohol von 90 bis 91 Proz. ist das Jodkalium im Verhältnis von 1 : 12 löslich. Absoluter Alkohol nimmt nur wenig davon auf. Erhitzt, schmilzt das Jodkalium bei 680° und verflüchtigt sich allmählich bei noch höherer Temperatur unter Zersetzung.

Die wässerige Lösung des Jodkaliums löst Jod in beträchtlicher Menge auf, und zwar um so reichlicher, je konzentrierter dieselbe ist. So nimmt z. B. eine Lösung von 1 Mol. Jodkalium (166,1 Tle.) in 332 Tln. Wasser 2 At. Jod (254 Tle.) auf zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser die Hälfte des aufgenommenen Jods (1 At.) kristallinisch wieder abgeschieden wird. Erstere Lösung enthält Kaliumtrijodid: KJ^3, welches daraus durch starkes Abkühlen in schwarzen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann, letztere scheint Kaliumdijodid: KJ^2, zu enthalten.

Alkoholische Jodkaliumlösung nimmt ebenfalls Jod, unter Bildung von Kaliumtrijodid, auf. Schüttelt man eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer wässerigen oder alkoholischen Jodkaliumlösung, so wird derselben leicht alles Jod entzogen, dagegen gibt eine wässerige Jod-Jodkaliumlösung an Schwefelkohlenstoff das Jod nur schwierig vollständig wieder ab. Wird die mit Salzsäure angesäuerte, warme Lösung von 1 Tl. Jodkalium in 2 Tln. Wasser mit Chlorgas gesättigt, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, leicht zersetzliche Kristalle Kaliumjodchlorid: $KJCl^4$, aus (Filhol). Über die Verbindung des Jodkaliums mit AsO^3, s. S. 387.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, letzteres nur allmählich, scheiden aus wässeriger Jodkaliumlösung Jod ab, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumhydroxyd (alkalische Reaktion). Trockenes Ozon wirkt auf vollständig trockenes Jodkalium nicht ein.

An sehr feuchter Luft zerfließt das Jodkalium. Licht und feuchte Luft veranlassen, infolge einer geringen Abscheidung von Jod, allmählich eine Gelbfärbung des Jodkaliums, gleichzeitig findet Bildung von Kaliumjodat statt. Feuchtes Jodkalium erleidet diese Veränderung rascher als vollständig trockenes.

Chlorwasser, Bromwasser, rauchende Salpetersäure, Platinchlorid, Eisenchlorid, Eisenoxydsulfat, Chromsäure, konzentrierte Schwefelsäure,

sowie salpetrigsaure Salze bei Gegenwart von freier Schwefelsäure scheiden aus der wässerigen Lösung des Jodkaliums freies Jod ab. Letzteres färbt die Flüssigkeit braun; auch durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform — violettrote Färbung —, oder durch Zusatz von Stärkekleister — Blaufärbung —, kann das durch jene Agenzien abgeschiedene Jod als solches erkannt werden. Verdünnte Säuren verändern das Jodkalium in wässeriger Lösung nicht. Enthält dasselbe dagegen Kaliumjodat, so findet sofort eine Abscheidung von Jod statt. Kaliumpermanganat führt selbst in verdünnter Lösung das Jodkalium, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, bisweilen auch von freiem Jod, in Kaliumjodat über.

Silbernitrat veranlaßt in wässeriger Jodkaliumlösung einen käsigen, gelben Niederschlag von Jodsilber: AgJ, welcher in Ammoniak unlöslich ist; Bleiacetat fällt gelbes Jodblei: PbJ^2; Quecksilberchlorid fällt scharlachrotes Quecksilberjodid: HgJ^2; Palladiumnitrat oder Chlorpalladium fällen schwarzes Palladiumjodür: PdJ^2.

Anwendung. Das Jodkalium dient besonders zu arzneilichen Zwecken.

Spezifisches Gewicht der Jodkaliumlösung bei 19,5° nach Kremers:

Proz. KJ:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spez. Gew.:	1,038	1,078	1,120	1,166	1,218	1,271	1,331	1,396	1,449	1,546

Prüfung. Die Kristalle des Jodkaliums seien vollkommen farblos und trocken; an der Luft liegend, werden sie nicht feucht (Kaliumcarbonat). In Alkohol (90 bis 91 Proz.) sei das Jodkalium vollständig im Verhältnis von 1 : 12 löslich; ein größerer Gehalt an Chlorkalium, Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat würde sich durch eine Trübung bemerklich machen.

Kaliumcarbonat. Durch die stärkere oder geringere Blaufärbung von rotem Lackmuspapier zu erkennen (s. *Kalium bromatum*). Die *Pharm. germ. Ed. IV* verlangt, daß das zerriebene Salz rotes Lackmuspapier nicht sofort violettblau färbt.

Kaliumjodat. Die kalte, wässerige Lösung (1 : 20) erleide weder durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, noch veranlasse ein weiterer sofortiger Zusatz von verdünntem Stärkekleister eine Blaufärbung. Das zu obiger Reaktion zu verwendende Wasser ist zuvor durch Auskochen und Wiedererkaltenlassen von Kohlensäure zu befreien, in zweifelhaften Fällen auch noch vor dem Auskochen durch Destillation aus einer mit Vorlage direkt versehenen Glasretorte zu reinigen:

$$5KJ + KJO^3 + 3H^2SO^4 = 3K^2SO^4 + 6J + 3H^2O$$

Jodkalium Kaliumjodat Schwefelsäure Kaliumsulfat Jod Wasser.

Nach den Versuchen von E. Biltz gestaltet sich die Empfindlichkeit dieser beiden Reaktionen in folgender Weise:

Gehalt an KJO^3	verdünnte Schwefelsäure	Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure
1 Proz.	rotbraune Färbung	undurchsichtig violettschwarz
1/2 „	braungelbe „	
1/3 „	bräunlichgelbe „	
1/5 „	rein gelbe „	
1/10 „	sehr blaßgelbe „	

Gehalt an KJO^3	verdünnte Schwefelsäure	Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure
$^1/_{100}$ Proz.	sehr sichtbare gelbliche Färbung	stark violett gefärbt
$^1/_{500}$ „	?	schwache, aber noch deutliche Färbung
$^1/_{1000}$ „	?	?

Die *Pharm. germ., Ed. IV* gestattet eine geringe Verunreinigung des Jodkaliums durch Kaliumjodat, indem sie nur verlangt, daß die wässerige, in obiger Weise bereitete Lösung (1 : 20) auf Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gefärbt werde. Jodsäurefreies Jodkalium veranlaßt unter obigen Bedingungen und bei Anwendung von ausgekochtem und wieder erkaltetem, aus einer Glasretorte destilliertem Wasser innerhalb von 10 Minuten keine Färbung.

Schwefelsaures Salz. Die wässerige Lösung (1:20) werde durch Zusatz salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt.

Chlorkalium, Bromkalium. Zu einer Lösung von 0,2 g Jodkalium in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit wird unter Umschütteln so lange Silbernitratlösung gesetzt, als durch weiteren Zusatz noch eine Fällung entsteht und die Mischung nach dem Absetzen filtriert. Das Jodsilber bleibt hierbei ungelöst, während Chlor- und Bromsilber in Lösung gehen. Übersättigt man daher das klare ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure, so findet eine Abscheidung der beiden letzteren Verbindungen statt. Gutes Jodkalium liefert hierbei nur eine weißliche Opalisierung, aber keinen Niederschlag. Die Anwesenheit von Bromkalium würde sich durch die Gelbfärbung des in der ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Salpetersäure entstehenden Niederschlages (nach dem Absetzen im Dunkeln) kennzeichnen. Bei Gegenwart von Kaliumthiosulfat würde allmählich eine Schwärzung von gebildetem Schwefelsilber eintreten.

Kaliumnitrat. Die mit Stärkekleister versetzte Lösung des Jodkaliums (1:20) werde in ein Reagenzglas, in welchem aus Zink und Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfindet, gegossen. Ist das Präparat frei von KNO^3, so findet stundenlang keine Veränderung statt, im anderen Falle wird die Flüssigkeit bald rotviolett gefärbt, indem der Wasserstoff einen Teil der Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert und diese dann Jod frei macht.

Das Jodkalium ist jedoch zuvor auf seine Reinheit von Kaliumjodat zu prüfen. Sollte letzteres vorhanden sein, so ist die wässerige Jodkaliumlösung mit Zink, Eisen und Kalilauge (siehe *Kalium bromatum*) — Ammoniakentwickelung — zu prüfen.

Eisen. Ferrocyankalium verursache in der wässerigen, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung (1 : 20) keine bläuliche Färbung.

Blei. Die wässerige Jodkaliumlösung (1:20) erleide auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung.

Jodnatrium. Ein Körnchen zerriebenes Jodkalium veranlasse beim Einführen mittels eines Platindrahtes in die Flamme keine Gelbfärbung, sondern zeige sofort die rein violettrote Kaliumfärbung. Die Gegenwart beträchtlicherer Mengen von Jodnatrium würde sich schon durch die hygroskopischen Eigenschaften dieses Salzes anzeigen.

Cyankalium (aus Jodcyan des Rohjods ev. gebildet). Die wässerige Jodkaliumlösung (1:20) werde mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit einigen

Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt und erwärmt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung und von Salzsäure im Überschusse mache sich alsdann keine blaugrüne Färbung von Berlinerblau bemerkbar (vgl. S. 286).

Zur Ermittelung des Gehaltes an reinem Jodkalium in den käuflichen Präparaten eignet sich die Bestimmung des Jodgehaltes. Zu diesem Zwecke wägt man sich etwa 1,5 g einer Durchschnittsprobe des zu prüfenden Jodkaliums in einem engen, trockenen Glasröhrchen genau ab, schüttet daraus 0,2 bis 0,3 g in ein kleines Kölbchen (s. Braunsteinbestimmung) und bestimmt diese Menge dann genau durch Differenzwägung. Hierauf löst man diese Jodkaliummenge in etwa 1 ccm Wasser, fügt der Lösung einige Tropfen Salzsäure und 10 ccm offizineller Ferrisulfatlösung zu, verschließt alsdann sofort das Kölbchen mit dem Destillationsaufsatze und destilliert, bis alles Jod in die Vorlage, welche etwa 10 ccm wässeriger Jodkaliumlösung (1:20) enthält, übergetrieben ist. Die Vorlage ist nötigenfalls durch kaltes Wasser abzukühlen. Die vorgelegte Jodkaliumlösung ist hierauf, unter sorgfältigem Nachspülen, in ein Becherglas überzuführen und das darin gelöste Jod schließlich mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator, zu titrieren (vgl. S. 244 u. 287). Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0127 g Jod, bzw. 0,01661 g Jodkalium.

Jodnatrium: $NaJ + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 186 (*184,54 H = 1; 186,05 O = 16*).

(In 100 Tln., Na: 12,39; J: 68,24; H^2O: 19,37.)

Syn.: *Natrium jodatum, Natrium hydrojodatum.*

Die Darstellung dieses im wasserfreien Zustande in den Arzneischatz aufgenommenen Präparates geschieht in ähnlicher Weise wie die des Jodkaliums. Die nach den auf S. 557 gemachten Angaben aus 4 Tln. Jod bereitete Eisenjodürjodidlösung werde zu diesem Zwecke in einem dünnen Strahle in eine siedende Lösung von 4,5 Tln. reinen kristallisierten Natriumcarbonats in 10 bis 12 Tln. Wasser eingetragen und die schwach alkalisch reagierende Mischung, wie S. 557 erörtert ist, weiter behandelt:

$$Fe^3J^8 + 4(Na^2CO^3 + 10H^2O) = 8NaJ + 4CO^2 + [Fe^3O^4 + xH^2O]$$

Eisenjodürjodid (1184)	Natriumcarbonat (1144)	(1200)	Eisenoxydul-oxydhydrat.

In Rücksicht auf die leichte Löslichkeit des Jodnatriums pflegt man zur Gewinnung des zum arzneilichen Gebrauche bestimmten Präparates die nach obigen Angaben erhaltene Lösung, nach eventueller Neutralisation mit etwas Jodwasserstoffsäure, bei mäßiger Wärme direkt zur Trockne zu verdampfen, und den kristallinischen, das wasserfreie Salz: NaJ, enthaltenden Rückstand, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen, trockenen Gefäßen aufzubewahren.

10 Tle. Jod liefern der Theorie nach 11,81 Tle. NaJ und 14,64 Tle. ($NaJ + 2H^2O$).

Eigenschaften. Das Jodnatrium scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen, monoklinen Kristallen ab, welche zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Über 40° C kristallisiert es in wasserfreien Würfeln. Beim Aufbewahren an der Luft zieht das Salz, namentlich im wasserhaltigen Zustande, Feuchtigkeit an und erleidet unter Abscheidung von Jod eine teilweise Zersetzung. Das Jodnatrium löst

sich bei 15° C in 0,6 Tln. Wasser und in 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. Wasserfrei schmilzt es bei 664°.

Spezifisches Gewicht der Jodnatriumlösung bei 19,5° C nach Kremers:

Proz. NaJ:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spez. Gew.:	1,040	1,082	1,142	1,200	1,262	1,330	1,410	1,491	1,590	1,695

Prüfung. Das offizinelle Jodnatrium bilde ein weißes, kristallinisches, trockenes, höchstens 5 Proz. Wasser enthaltendes Pulver, welches sich in 3 Tln. Alkohol mit neutraler oder doch nur sehr schwach alkalischer Reaktion löst. Die sonstige Reinheit ist nach den unter *Kalium jodatum* angegebenen Methoden zu konstatieren. Durch ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, soll die durch das Salz gelb gefärbte Flamme gar nicht oder doch nur ganz vorübergehend rot gefärbt erscheinen: Jodkalium.

Die quantitative Bestimmung des Jodnatriums im käuflichen Jodnatrium ist entsprechend der des Jodkaliums auszuführen (s. oben). 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0150 g NaJ.

Jodammonium: NH^4J.

Syn.: *Ammonium jodatum, Ammonium hydrojodatum.*

Darstellung. Das Jodammonium wird am geeignetsten bereitet durch Wechselzersetzung von Jodkalium mit Ammoniumsulfat. Zu diesem Behufe vermischt man die möglichst konzentrierten Lösungen von 33 Tln. trockenen Jodkaliums und 13 Tln. trockenen Ammoniumsulfats, fügt dann das doppelte Volum Alkohol zu und läßt das Gemisch 24 Stunden stehen (Jacobsen):

$2KJ$	+	$(NH^4)^2SO^4$	=	$2NH^4J$	+	K^2SO^4
Jodkalium		Ammoniumsulfat		Jodammonium		Kaliumsulfat.
(332,2)		(132)		(290)		

Die Lösung des gebildeten Jodammoniums ist alsdann von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat abzufiltrieren und im Wasserbade unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit zur Kristallisation oder zur Trockne zu verdampfen.

Auch durch Auflösen von zerriebenem Jod in frisch bereiteter Schwefelammoniumlösung (s. dort) und Eindampfen der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Salmiakgeist, läßt sich das Jodammonium darstellen (Herzog):

$2J$	+	$(NH^4)^2S$	=	$2NH^4J$	+	S
Jod		Ammoniumsulfid		Jodammonium		Schwefel.

Eigenschaften. Das auf die eine oder auf die andere Weise gewonnene Jodammonium bildet kleine Würfel vom spezif. Gew. 2,498 oder ein weißes, kristallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Das Salz zerfließt unter Gelbfärbung an der Luft.

Es werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Prüfung. Das zur medizinischen Anwendung gelangende Präparat sei vollkommen farblos. Ein gelb gefärbtes Salz ist zu verwerfen. Die sonstige Reinheit des Präparates ergibt sich durch die Flüchtigkeit, sowie die leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Die übrige Prüfung des Präparates ist in ähnlicher Weise auszuführen wie die des Jodkaliums.

Das bei der Aufbewahrung gelb gewordene Jodammonium kann leicht in folgender Weise regeneriert werden: Die Lösung des betreffenden Präparates werde mit frisch bereitetem Schwefelammonium bis zur Farblosigkeit versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und die wässerige Lösung,

nach Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit, rasch im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Jodlithium: LiJ, bildet ein weißes, kristallinisches, hygroskopisches, leicht zersetzliches Pulver, welches in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Aus sehr konzentrierter wässeriger Lösung kristallisiert das Jodlithium in farblosen, zerfließlichen Nadeln: $LiJ + 3H^2O$. Die Darstellung desselben geschieht ähnlich der des Jodnatriums oder durch Neutralisieren von frisch bereiteter, farbloser Jodwasserstoffsäure mit Lithiumcarbonat.

Jodrubidium: RbJ. Dieses in der jüngsten Zeit arzneilich empfohlene Salz wird technisch aus Rubidiumalaun, welcher aus den Mutterlaugen der Staßfurter Chlorkaliumfabrikation durch Zusatz von gesättigter Kalialaunlösung gewonnen werden kann, dargestellt. Der Rubidiumalaun: $Rb^2Al^2(SO^4)^4 + 24H^2O$, wird zu diesem Zwecke mit Calciumhydroxyd und Jodcalcium in wässeriger Lösung gekocht und das hierbei gebildete Jodrubidium durch wiederholte Umkristallisation gereinigt (E. u. H. Erdmann):

$$Rb^2Al^2(SO^4)^4 + 3Ca(OH)^2 + CaJ^2 = 2RbJ + 4CaSO^4 + Al^2(OH)^6.$$

Das Jodrubidium bildet luftbeständige, farblose, glänzende, würfelförmige Kristalle, welche sich bei 15° C in 0,67 Tln. Wasser lösen. Chlor führt das Jodrubidium in wässeriger Lösung (1 : 2,5) in das in Salzsäure schwer lösliche, dunkelgelbe Tafeln bildende Rubidiumjodchlorid: $RbJCl^4$, über.

Die Reinheit des Jodrubidiums ergibt sich in ähnlicher Weise, wie die des Jodkaliums. Ein geringer Gehalt an Jodkalium ist nur spektroskopisch nachweisbar; ein etwas größerer Gehalt würde sich durch die Ermittelung des Jodgehaltes (vgl. S. 562) ergeben (KJ enthält 76,46 Proz. J, RbJ enthält 59,80 Proz. J).

4. Fluoride.

Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle werden durch Neutralisation der Carbonate oder der Hydroxyde mit Flußsäure in Platingefäßen bereitet. Die wässerigen Lösungen der Alkalifluoride greifen Glas an.

Fluorkalium: KF. Weißes, zerfließliches, bisweilen in würfelartigen Kristallen zu erhaltendes Salz. Mit Fluorwasserstoff verbindet es sich zu Fluorkalium-Fluorwasserstoff: KF + HF, welches blätterige Kristalle bildet, die leicht in reinem, schwer in flußsäurehaltigem Wasser löslich sind.

Fluornatrium: NaF. Würfelförmige, in 25 Tln. Wasser lösliche Kristalle. Fluornatrium-Fluorwasserstoff: NaF + HF, bildet rhomboedrische, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Kristalle.

Fluorammonium: NH^4F. Kleine, prismatische, luftbeständige Kristalle, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Tl. NH^4Cl mit $3^1/_4$ Tln. Fluornatrium im Platintiegel zu erhalten. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung resultiert Fluorammonium-Fluorwasserstoff: $NH^4F + HF$, als körnig-kristallinische, in feuchter Luft zerfließliche Masse. Beide Fluoride dienen zum Aufschließen von Silicaten, sowie in der Spiritusbrennerei als Zusatz zur Maische, um Buttersäure- und Milchsäuregärung zu verhüten. Die Reinheit des Fluorammoniums ergibt sich durch die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Das Fluorammonium werde in Guttaperchaflaschen aufbewahrt.

c) Sauerstoff und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle.

1. Oxyde.

Die normalen Oxyde der fünf Elemente der Gruppe der Alkalimetalle sind nach der allgemeinen Formel M^2O (M = einwertiges Alkalimetall) zusammengesetzt. Im reinen Zustande sind dieselben wenig bekannt. Sie entstehen neben Verbindungen mit höherem Sauerstoffgehalte — Superoxyden — beim Erhitzen der Metalle in trockener Luft oder im trockenen Sauerstoff. Sie werden ferner erhalten durch Erhitzen der Alkalinitrate auf eine sehr hohe Temperatur.

Das Kaliumoxyd: K^2O, und das Natriumoxyd: Na^2O, lassen sich auch darstellen durch Erhitzen der Hydroxyde mit den Metallen in äquivalenten Mengenverhältnissen (Davy):

$$KOH + K = K^2O + H.$$

Das Kalium- und das Natriumoxyd bilden graue, über Rotglut schmelzbare Massen, die sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwickelung zu Hydroxyden verbinden. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome werden Kalium- und Natriumoxyd unter Bildung von Metall und Hydroxyd zersetzt, z. B.:

$$K^2O + H = K + KOH.$$

Kohlenoxyd führt das Natriumoxyd bei 290 bis 310° C in Natrium und Natriumcarbonat, Kohlensäureanhydrid bei 400° C in Natriumcarbonat über.

Von den Superoxyden der Alkalimetalle: M^2O^2 (M = Alkalimetall) findet neuerdings das Natriumsuperoxyd: Na^2O^2, als Bleich- und Oxydationsmittel Verwendung. Dasselbe wird erhalten, indem man Natrium in Aluminiumgefäßen, die in ein eisernes Rohr eingeschoben werden, in einem trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome nicht über 300° C bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (Castner). Das Natriumsuperoxyd bildet ein weißes Pulver, welches schwerer als Natriumhydroxyd schmilzt und erst bei hoher Temperatur Sauerstoff abgibt. Auf viele organische Substanzen wirkt es unter Feuererscheinung ein. Bei Glühhitze wirkt es auf anorganische Stoffe als energisches Oxydationsmittel (1 Tl. Substanz, 2 Tle. Na^2CO^3, 4 Tle. Na^2O^2); das Natriumsuperoxyd läßt sich daher mit Vorteil zur Aufschließung des Chromeisensteins, sowie zur Überführung von Sulfiden in Sulfate verwenden.

In Wasser löst sich das Natriumsuperoxyd leicht unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Entwickelung von Sauerstoff zu Natriumhydroxyd. Mit Eiswasser liefert es eine Lösung von Natriumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd; aus letzterer läßt sich im Exsikkator bei niedriger Temperatur ein Hydrat: $Na^2O^2 + 8H^2O$, in Kristallen erhalten. Beim Übergießen mit einem eiskalten Gemisch von Alkohol und überschüssiger konzentrierter Salzsäure verwandelt sich das Natriumsuperoxyd in ein sandiges Pulver: NaO^2H oder Na—O—O—H, welches schon bei ganz gelindem Erwärmen Sauerstoff abgibt.

2. Hydroxyde.

KOH	NaOH	NH^4OH[1]	LiOH
Kalium-hydroxyd	Natrium-hydroxyd	Ammonium-hydroxyd	Lithium-hydroxyd.

Die Hydroxyde der Alkalimetalle entstehen durch Einwirkung von Wasser auf die Metalle selbst, sowie von Calcium- oder von Baryumhydroxyd auf die entsprechenden Carbonate oder Sulfate. Auch durch Elektrolyse der wässerigen Lösung der Chloride lassen sich unter geeigneten Bedingungen die Alkalihydroxyde gewinnen. Die wässerigen Lösungen der Alkalihydroxyde zeigen eine sehr weitgehende Ionisierung, z. B.: KOH zu $K^{\cdot}$, OH'; dieselben wirken daher, infolge der starken Konzentration der OH'-Ionen, als sehr starke Basen (vgl. S. 114).

Kaliumhydroxyd: KOH.

Molekulargewicht: 56,1 (*55,74 H = 1; 56,16 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 69,71, O: 28,49, H: 1,90 oder K^2O: 83,95, H^2O: 16,05.)

Syn.: *Kalium hydricum, Kali causticum, Lapis causticus chirurgorum.* Kaliumoxydhydrat, Kaliumhydrat, Kalihydrat, Ätzkali, kaustisches Kali.

Geschichtliches. Das Kaliumhydroxyd scheint in mehr oder minder reinem Zustande schon im 8. Jahrhundert von Geber durch Kochen von Aschenlösung mit Kalk bereitet worden zu sein. Die Reinigung des Ätzkalis durch Alkohol lehrte Berthollet 1783. Nachdem es längere Zeit als ein Element betrachtet worden war, wies erst Davy die zusammengesetzte Natur desselben nach, indem er daraus 1807 das Kalium isolierte.

Darstellung. Der gewöhnliche Weg der Gewinnung von Kaliumhydroxyd im kleinen besteht darin, daß man Kaliumcarbonat und Ätzkalk bei Gegenwart einer genügenden Menge Wassers in Wechselwirkung treten läßt:

K^2CO^3	+	$Ca(OH)^2$	=	2KOH	+	$CaCO^3$
Kaliumcarbonat		Calciumhydroxyd		Kaliumhydroxyd		Calciumcarbonat.
(138,2)		(74,1)		(112,2)		

Zu diesem Behufe lasse man 2 Tle. guten Ätzkalks durch Befeuchten mit wenig Wasser zerfallen, rühre dann das feine Pulver mit 10 Tln. Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und trage denselben in kleinen Portionen in eine Lösung von 3 Tln. Kaliumcarbonat in der 10- bis 12fachen Menge Wasser, welche man in einem blanken Nickelkessel oder in einem gußeisernen Grapen zum Sieden erhitzt hat, ein. Das Gemisch erhalte man alsdann so lange im Kochen — 5 bis 10 Minuten —, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit, nach dem Filtrieren, beim Eintropfen in verdünnte Salzsäure kein Aufbrausen mehr bewirkt. Hierauf koche man die Lauge unter Ergänzung des verdampfenden Wassers noch eine kurze Zeit, um das gebildete Calciumcarbonat kompakter zu machen. Schließlich lasse man die Flüssigkeit in einer angewärmten, verschließbaren Flasche oder in dem Kessel, in dem man die Operation vorgenommen hat, absetzen. Der Kessel ist jedoch zu diesem Behufe mit einem gut schließenden Deckel zu versehen. Nach Verlauf einiger Stunden ziehe man die Lauge mittels eines sogenannten Gifthebers (Fig. 72, S. 194) klar in eine Flasche ab, rühre den zurückgeblie-

[1]) Nur in Lösung bekannt.

benen Bodensatz nochmals mit siedendem Wasser an oder koche ihn damit auf, lasse wiederum absetzen und ziehe alsdann diese zweite schwächere Lauge ebenfalls klar ab.

Je nach der Reinheit, welche das darzustellende Kaliumhydroxyd erlangen soll, wird man entweder rohes, gereinigtes oder ganz reines Kaliumcarbonat anwenden. In letzterem Falle benutze man an Stelle des gewöhnlichen Ätzkalkes gebrannten Marmor. Zur Darstellung von reiner Kalilauge wasche man das aus gebranntem Marmor, oder eventuell auch aus Ätzkalk dargestellte Calciumhydroxyd vor der Anwendung mit Wasser aus, bis im Filtrate weder Chlor noch Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Auch zur Bereitung des *Liquor Kali caustici, Pharm. germ., Ed. IV,* ist reines Kaliumcarbonat und ausgewaschenes Calciumhydroxyd zu verwenden.

Die Lösung des Kaliumcarbonats darf in 10 bis 12 Tln. Wasser nicht mehr als 1 Tl. K^2CO^3 enthalten, weil anderenfalls, infolge der unter diesen Bedingungen eintretenden starken Konzentration der OH′-Ionen des gebildeten Kaliumhydroxyds, die Löslichkeit des Calciumhydroxyds und die damit verbundene Ionisierung desselben zu $Ca^{\cdot\cdot}$ und $2\,OH'$ derartig vermindert wird, daß eine weitere Einwirkung auf die Ionen des Kaliumcarbonats $2\,K^{\cdot}$, $CO^{3\prime\prime}$ aufhört, bzw. eine Rückzersetzung zwischen dem gebildeten Kaliumhydroxyd und dem Calciumcarbonat eintritt:

$$2\,KOH + CaCO^3 = K^2CO^3 + Ca(OH)^2.$$

Da die Lauge mit großer Begierde Kohlensäure anzieht, so ist sie bei dem Absetzenlassen sorgfältig zu verschließen, aus demselben Grunde sind Filtrationen derselben möglichst zu vermeiden.

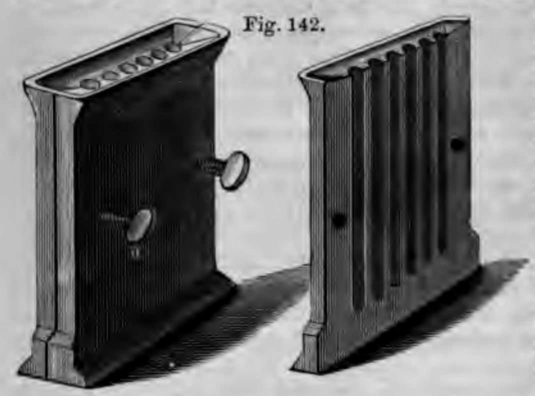
Liquor Kali caustici. Die in der beschriebenen Weise dargestellte verdünnte Kalilauge werde noch behufs weiterer Konzentration in einem blanken eisernen, oder besser in einem Nickelkessel möglichst schnell so weit eingedampft, bis eine erkaltete Probe derselben das gewünschte spezifische Gewicht besitzt. Man lasse hierauf die Lauge etwas erkalten und gieße sie dann in eine gut verschließbare, vorher genügend angewärmte Flasche. Die so gewonnene konzentrierte Lauge ist hierauf einige Tage lang an einem kühlen Orte aufzubewahren, um hierdurch eine vollständige Klärung derselben zu bewirken. Schließlich bringe man die Lauge durch klares Abgießen oder mittels eines Gifthebers in die dazu bestimmten Gefäße, welche durch Kautschukstopfen oder durch Glasstopfen, die mit Paraffin überzogen werden, gut zu verschließen sind.

Eine derartig bereitete Lösung von Kaliumhydroxyd ist als *Liquor kali caustici* im Gebrauch. Die Kalilauge der *Pharm. germ., Ed. IV,* soll eine klare, farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, stark ätzende Flüssigkeit bilden vom spezif. Gew. 1,138 bis 1,140, entsprechend einem Gehalt von 15 Tln. festen Kaliumhydroxyds: KOH, in 100 Tln. der Lauge.

Kali causticum siccum. Um die Auflösung des Kaliumhydroxyds in festes, trockenes Ätzkali, *Kali causticum siccum*, zu verwandeln, dampfe man dieselbe in einem Silberkessel unter Umrühren mit einem Silberspatel so weit ein, bis ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porzellan zu einer bröckeligen Masse erstarrt. Man nehme alsdann den Silberkessel vom Feuer ab, rühre den Inhalt um, bis er erstarrt ist, und fülle das auf diese Weise resultierende grobe Pulver sofort in wohlverschließbare, trockene, zuvor etwas erwärmte Gefäße ein.

Das derartig dargestellte Präparat: *Kali causticum siccum*, ist ein weißes, grobkörniges Pulver, welches noch 15 bis 20 Proz. Wasser enthält.

Kali causticum fusum officinale. Zur Darstellung des arzneilich angewendeten Ätzkalis wird die klare Kalilauge auf freiem Feuer so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der öligen Flüssigkeit auf kaltem Porzellan sofort zu einer harten, kristallinischen Masse erstarrt. Hierauf gieße man die Flüssigkeit in eiserne, innen versilberte Formen (Fig. 142) oder auf eine versilberte Eisenplatte aus und bringe das erstarrte Kalihydrat sofort in trockene, warme Gefäße. Das Eindampfen der Kalilauge kann bis zu einer Konzentration von etwa 35 Proz. in einem blanken eisernen Kessel geschehen, das weitere Eindampfen muß dagegen in einem Silberkessel zur Ausführung gelangen.


Fig. 142.

Das *Kali causticum fusum officinale* bildet weiße, schwer zerbrechliche, kristallinische Stücke oder Stäbchen mit kristallinischem Bruche. Dasselbe enthält noch 8 bis 10 Proz. Wasser; es zeigt sonst im wesentlichen die Eigenschaften des wasserfreien Kalihydrats (s. S. 569).

Kali causticum fusum verum. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd wird erhalten, wenn das Eindampfen der Kalilauge im Silberkessel so weit fortgesetzt wird, bis der Inhalt des Kessels bei einer der Glühhitze nahen Temperatur ölartig ruhig schmilzt und weiße, ätzende Dämpfe von Kaliumhydroxyd auszustoßen beginnt. Bei diesem Eindampfen findet keine Ausscheidung von festem Kalihydrat statt, vielmehr bleibt die Masse unter fortwährender Erhöhung ihres Siedepunktes stets flüssig, bis schließlich reines, geschmolzenes KOH zurückbleibt. Die auf diese Weise erhaltene, wasserfreie, feurig flüssige Masse kann alsdann auf eine versilberte Eisenplatte ausgegossen und die Masse nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen werden. Über die Eigenschaften des reinen Kalihydrats s. S. 569. Die silbernen Kessel werden bei der Darstellung des wasserfreien, geschmolzenen Kalihydrats erheblich angegriffen.

Reinigung des käuflichen Ätzkalis. Das in vorstehender Weise bereitete Kaliumhydroxyd enthält, wenn es nicht aus reinem Kaliumcarbonat und gebranntem Marmor oder sorgfältig ausgewaschenem Calciumhydroxyd (siehe S. 567) bereitet wurde, neben kleinen Mengen von Kaliumcarbonat — letzteres ist auch in dem reinen Präparate enthalten —, je nach der Beschaffenheit der zur Darstellung angewendeten Materialien, noch größere oder geringere Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat, Tonerde, Eisen- und Manganhydroxyd.

Um das Kaliumhydroxyd von diesen Verunreinigungen möglichst zu befreien, übergieße man in einer Flasche 1 Tl. *Kali causticum siccum* oder besser *Kali causticum fusum officinale* mit 3 bis 4 Tln. Alkohol von 95 bis 96 Proz. und lasse die durch häufiges Umschütteln bewirkte Lösung einige Zeit absetzen. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die untere wässerige Schicht die als Verunreinigungen beigemengten Salze, die obere

alkoholische Schicht dagegen das Kaliumhydroxyd mit nur noch sehr kleinen Mengen von Chlorkalium und Kaliumsilicat enthält. Die obere klare Schicht ist sodann mittels eines Gifthebers von der unteren zu trennen, durch Destillation von der größten Menge des Alkohols zu befreien und schließlich im Silberkessel bis zum ruhigen Schmelzen zu erhitzen: *Kali causticum alkohole depuratum*.

100 Tle. reines Kaliumcarbonat liefern der Theorie nach 81,18 Tle. reines Kalihydrat oder 544 Tle. *Liquor kali caustici* von 15 Proz.:

$$\underset{138,2}{K^2CO^3} : \underset{112,2}{2KOH} = 100 : x; \quad x = 81,18.$$

In praxi wird die Ausbeute wohl kaum mehr als 66 Tle. reinen Kaliumhydroxyds oder 440 Tle. offizineller Kalilauge von 15 Proz. betragen.

Eine sehr reine Kalilauge wird erhalten durch Wechselwirkung von reinem Kaliumsulfat mit reinem Baryumhydroxyd:

$$\underset{\substack{\text{Kaliumsulfat}\\(174,2)}}{K^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Baryumhydroxyd}\\(315,4)}}{[Ba(OH)^2 + 8H^2O]} = \underset{(112,2)}{2KOH} + 8H^2O + \underset{\text{Baryumsulfat.}}{BaSO^4}$$

Zu diesem Zwecke erhitze man eine Lösung von 10 Tln. Kaliumsulfat in 100 bis 120 Tln. Wasser in einem blanken eisernen Kessel zum Kochen, trage in die siedende Flüssigkeit eine Lösung von 18 Tln. kristallisierten Barythydrats in 70 bis 80 Tln. heißen Wassers (unfiltriert) ein und füge dann noch tropfenweise so viel Barytwasser zu, bis ein geringer Überschuß von Baryumhydroxyd vorhanden ist, mithin eine Probe der filtrierten Flüssigkeit nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort, sondern erst nach einigen Sekunden eine schwache Trübung zeigt. Hierauf lasse man die Mischung gut bedeckt absetzen und verfahre, wie oben erörtert ist. Der geringe Überschuß von Baryumhydroxyd wird beim Absetzenlassen und Eindampfen der Lauge als Baryumcarbonat abgeschieden.

Die technische Darstellung des Kaliumhydroxyds gelangt gegenwärtig fast nur durch Elektrolyse wässeriger Chlorkaliumlösung zur Ausführung (s. S. 233).

Bei der Elektrolyse der Chlorkaliumlösung läßt man den Strom so lange darauf einwirken, bis sich etwa 10 bis 15 Proz. Kalihydrat gebildet hat. Diese Lauge wird alsdann bis zu einer Konzentration von 50 Proz. eingedampft und hierauf abgekühlt, wodurch das beigemengte Chlorkalium bis auf etwa 0,6 Proz. zur Abscheidung gelangt. Die geklärte Lauge wird hierauf entweder direkt als solche in den Handel gebracht oder durch weiteres Eindampfen in Silberkesseln in festes, 8 bis 10 Proz. Wasser enthaltendes Ätzkali übergeführt (s. oben).

Wird die Elektrolyse der Chlorkaliumlösung (nach Castner, Kellner) unter Anwendung einer Quecksilberkathode, wobei das Diaphragma entbehrlich ist, ausgeführt, so bildet sich am negativen Pol reines Kaliumamalgam. Letzteres wird alsdann in besonderen Gefäßen durch Wasser, unter Regeneration des Quecksilbers, in sehr reines Kaliumhydroxyd verwandelt.

Eigenschaften. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd bildet eine weiße, kristallinische, spröde Masse von faserig-kristallinischem Bruch. Bei schwacher Rotglut schmilzt dasselbe zu einer farblosen, ölartig fließenden Masse, welche bei starker Rotglut sich in geringer Menge in weißen, ätzenden Dämpfen unzersetzt verflüchtigt. Bei Weißgluthitze zerfällt das Kaliumhydroxyd in Kalium, Sauerstoff und Wasserstoff. Das spezifische Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2,05.

Beim Aufbewahren an der Luft zieht es mit Begierde Wasser und Kohlensäureanhydrid an und zerfließt infolgedessen allmählich zu einem Liquidum, welches Kaliumcarbonat in Lösung enthält. In Wasser und in Alkohol löst sich das Kaliumhydroxyd mit großer Leichtigkeit und unter starker Erwärmung auf; wenig löslich ist dasselbe in Äther. Eine im Verhältnis von 1:6 bereitete alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd war früher als *Tinctura kalina* im Gebrauch. Letztere nimmt mit der Zeit eine braune Farbe an, indem das Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Luft zersetzend auf den Alkohol, unter Bildung von Essigsäure, Aldehyd, Aldehydharz usw., einwirkt. Ein Teil Kaliumhydroxyd bedarf zur Lösung nur eines halben Teiles kalten Wassers.

Aus sehr konzentrierter wässeriger Kalilauge scheiden sich bei niederer Temperatur Tafeln oder Oktaeder ab, denen die Formel $KOH + 2H^2O$ zukommt. Auch mit Methyl- und Äthylalkohol vereinigt sich das Kaliumhydroxyd zu kristallisierbaren Verbindungen. Die Lösungen des Kaliumhydroxyds wirken ebenso wie die feste Verbindung im höchsten Grade ätzend. Sogar in sehr verdünntem Zustande besitzt die Kalilauge noch einen ätzenden, laugenhaften Geschmack. Die Haut wird durch Kalilauge schlüpfrig gemacht, indem sich die Epidermis auflöst. In gleicher Weise wirkt das Kaliumhydroxyd, sowohl im festen als auch im gelösten Zustande, auf alle Eiweißstoffe ein. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung desselben zum Ätzen.

Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base, welche imstande ist, sich selbst mit den schwächsten Säuren, unter Bildung von Wasser, zu Salzen zu vereinigen. Verdünnte Lösungen bläuen noch rotes Lackmuspapier, bräunen den Farbstoff der Curcumawurzel und färben Veilchensaft grün. Die Lösungen der Erd- und Schwermetallsalze werden durch Kaliumhydroxyd unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Alkalisalz zerlegt, z. B.:

$$MgSO^4 + 2KOH = Mg(OH)^2 + K^2SO^4$$
$$CuCl^2 + 2KOH = Cu(OH)^2 + 2KCl.$$

Fette und fette Öle bilden bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd Seifen und werden infolgedessen in Wasser löslich.

Anwendung. Das Kaliumhydroxyd findet Verwendung in der analytischen Chemie (zur Kohlensäureabsorption, zur Salpetersäurebestimmung usw.), sowie in der Technik zur Darstellung der Oxalsäure, der Schmierseifen, zum Büken leinener und baumwollener Gespinste usw. Zu letzteren Zwecken dient häufig eine direkt aus Holzasche durch Einwirkung von Ätzkalk bereitete Lauge.

Prüfung.

a) *Kali causticum fusum.*

Das Präparat sei vollkommen weiß und trocken. 1 Tl. des Kalihydrats liefere mit 2 Tln. Wasser eine klare Lösung. Mischt man dieselbe mit der vierfachen Menge Alkohol, so darf sich nur eine sehr geringe Menge einer wässerigen Schicht oder eines kristallinischen Niederschlages — Chlorkalium, Kaliumsulfat usw. — am Boden des Gefäßes absondern.

Kaliumcarbonat. Die wässerige Lösung des Kalihydrats (1:2) veranlasse beim Eintröpfeln in überschüssige, verdünnte Salpetersäure nur eine sehr geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid. Es enthalte mindestens 90 Proz. KOH. Wird die Lösung von 1 g Kalihydrat in 10 ccm Wasser mit 25 ccm Kalkwasser gekocht und hierauf filtriert, so darf das Filtrat beim Eingießen in überschüssige Salpetersäure keine Gasblasen mehr entwickeln (s. unten).

Die mit Salpetersäure übersättigte Lösung (1:20) gebe auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine schwache Trübung — Chlorkalium —; ebenso werde die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung (1:20) durch Chlorbaryumlösung sofort nicht verändert und auch nach fünf Minuten nur sehr wenig getrübt — Kaliumsulfat —, durch Schwefelwasserstoffwasser dagegen gar nicht verändert — Kupfer-, Blei-, Arsenverbindungen.

Schwefelammonium veranlasse in der Lösung (1:20) nur eine schwache Grünfärbung — Eisen. Verdünnte Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt, rufe auch nach längerem Stehen keine Trübung hervor — Baryumhydroxyd. Mit Salzsäure übersättigt und dann mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt, scheide sich aus der wässerigen Lösung des Kalihydrats (1:20) kein oder doch nur sehr wenig Aluminiumhydroxyd (meist erst bei längerem Stehen) aus.

Kaliumnitrat. Ein Teil der Auflösung (1:2) werde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet: es zeige sich keine gefärbte Zone.

Zur Bestimmung des Gehalts an KOH wäge man etwa 5 g einer Durchschnittsprobe genau in einem verschlossenen Wägegläschen ab, bringe diese Menge in einen 250 ccm-Kolben, löse sie in Wasser und fülle die Lösung zu 250 ccm auf. Von dieser Lösung verwende man 50 ccm zur Titration mit Normal-Salzsäure (s. unten).

b) *Liquor kali caustici.*

Die Prüfung des *Liquor kali caustici* ist in gleicher Weise wie die des festen Kaliumhydroxyds zu bewirken. Derselbe sei klar und farblos oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbt und besitze ein spezifisches Gewicht von 1,138 bis 1,140, entsprechend einem Gehalt von 15 Proz. KOH.

Mit dem vierfachen Volum Kalkwasser gekocht, soll der Liquor ein Filtrat liefern, welches, in überschüssige Salpetersäure gegossen, nicht aufbraust. Ein Gehalt von etwa 1 Proz. K^2CO^3 ist somit zulässig; ein größerer Gehalt an K^2CO^3 würde sich nach obiger Behandlung durch Entwickelung von CO^2 zu erkennen geben.

Soll der Gehalt einer Kalilauge an festem Kaliumhydroxyd bestimmt werden, so kann dies bei einem reinen Präparat durch die Ermittelung des spezifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung nachstehender Tabelle, geschehen. In der gewöhnlichen, mehr oder minder unreinen Kalilauge ist der Gehalt auf diese Weise jedoch nur annähernd zu bestimmen. Genauere Resultate liefert die maßanalytische Bestimmung.

Zu diesem Behufe wäge man sich in einem verschlossenen Wägegläschen von der zu prüfenden Lauge, je nach der Konzentration derselben, 7,5 bis 15 g ab, gieße diese genau gewogene Menge in einen 250 ccm-Kolben, spüle das Wägeglas wiederholt mit Wasser nach und verdünne schließlich das Ganze genau auf 250 ccm; oder man messe sich 10 ccm von der zu prüfenden Lauge ab, rechne dieselben nach dem spezifischen Gewicht auf Gramme um (10 ccm vom spezif. Gew. 1,138 = 11,38 g) und verdünne mit Wasser zu 250 ccm (L).

Von dieser gleichmäßig gemischten Flüssigkeit messe man alsdann vermittelst einer Pipette 50 ccm genau ab, bringe dieselben in eine Kochflasche (s. S. 153), füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lasse aus einer Bürette Normal-Salzsäure im Überschuß zufließen. Hierauf erhitze man die Mischung mit aufgelegtem Uhrglase zum Kochen, erhalte sie einige Minuten darin und lasse dann zu der etwas erkalteten, **farblosen** Flüssigkeit tropfenweise so viel Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung, gegen einen weißen Untergrund betrachtet, eine bleibende Rosafärbung angenommen hat. Da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt (s. S. 258), so sind nur die zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge von dem angewendeten Quantum Normal-Salzsäure abzuziehen, um direkt die Zahl der Cubikcentimeter Normal-Salzsäure zu ermitteln, welche zur Sättigung des in jenen 50 ccm Lösung vorhanden gewesenen Kalihydrats erforderlich waren.

Beispiel. Angenommen, es seien 10 ccm Kalilauge vom spezif. Gew. 1,140 = 11,40 g angewendet, diese auf 250 ccm verdünnt und hiervon 50 ccm abgemessen worden. Letztere seien dann mit 15 ccm Normal-Salzsäure gekocht worden und zur Rücktitration des Säureüberschusses 8,9 ccm Normal-Kalilauge erforderlich gewesen. Da 1 ccm Normal-Kalilauge, wie erwähnt, 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt, so waren zur Neutralisation des in den angewendeten 50 ccm Kalilösung enthaltenen KOH erforderlich 15 — 8,9 = 6,1 ccm Normal-Salzsäure.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(56,1)}{KOH} = KCl + H^2O$$

entsprechen 36,5 Tle. HCl 56,1 Tln. KOH; 0,0365 g HCl, welche in 1 ccm Normal-Salzsäure (1000 ccm = 36,5 g HCl) enthalten sind, werden somit 0,0561 g KOH sättigen; 6,1 ccm Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung der angewendeten 50 ccm Kalilösung erforderlich waren, werden daher 6,1 × 0,0561 = 0,34221 g KOH entsprechen. Die zur Titration angewendeten 50 ccm Kalilösung enthalten somit 0,34221 g KOH; 250 ccm = 11,4 g der zu bestimmenden Kalilauge daher 1,71105 g KOH, entsprechend 15,01 Proz. KOH:

$$11,4 : 1,71105 = 100 : x; \quad x = 15,01.$$

Die Menge von Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung des in obigen 50 ccm Kalilösung enthaltenen Kalihydrats erforderlich ist (in obigem Beispiel 6,1 ccm), läßt sich auch durch direkte Titration mit Normal-Salzsäure, und zwar ohne jede Erwärmung, ermitteln, wenn man als Indikator einige Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) anwendet. Die Endreaktion macht sich hierbei durch einen Übergang aus Blaß-Zitronengelb in Nelkenrot bemerkbar (vgl. Pottasche).

Obige Bestimmungen ergeben jedoch nur den Gehalt des Kalihydrats bzw. der Kalilauge an $KOH + K^2CO^3$, ausgedrückt als Prozente KOH, ein Resultat, welches jedoch in den meisten Fällen für die Praxis genügt.

Will man die Menge des wirklich vorhandenen Ätzkalis: KOH, ermitteln, so versetze man 50 ccm obiger Lösung (L) mit so viel reiner Chlorbaryumlösung, als noch eine Ausscheidung von Baryumcarbonat erfolgt, füge der Mischung einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titriere, ohne auf das entstandene Baryumcarbonat Rücksicht zu nehmen, unter starkem Umschwenken mit Normal-Salzsäure bis zum vollständigen Verschwinden der Rotfärbung. Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten Normal-Salzsäure entspricht 0,0561 g KOH, vgl. Soda.

Spezifisches Gewicht der Kalilauge bei verschiedenem Gehalt an KOH, Temperatur 15° C, nach Pickering.

Proz. KOH	Spezifisches Gewicht	Proz. KOH	Spezifisches Gewicht	Proz. KOH	Spezifisches Gewicht	Proz. KOH	Spezifisches Gewicht
1	1,00834	14	1,12991	27	1,25918	40	1,39906
2	1,01752	15	1,13995	28	1,26954	41	1,41025
3	1,02671	16	1,14925	29	1,27997	42	1,42150
4	1,03593	17	1,15898	30	1,29046	43	1,43289
5	1,04517	18	1,16875	31	1,30102	44	1,44429
6	1,05443	19	1,17855	32	1,31166	45	1,45577
7	1,06371	20	1,18839	33	1,32236	46	1,46733
8	1,07302	21	1,19837	34	1,33313	47	1,47896
9	1,08240	22	1,20834	35	1,34396	48	1,49067
10	1,09183	23	1,21838	36	1,35485	49	1,50245
11	1,10127	24	1,22849	37	1,36586	50	1,51430
12	1,11076	25	1,23866	38	1,37686	51	1,52622
13	1,12031	26	1,24888	39	1,38793	52	1,53822

Normal-Kalilauge.

Liquor Kalii hydrici volumetricus.

Als Normal-Kalilauge bezeichnet man eine wässerige Lösung von 56,1 g Kaliumhydroxyd: KOH, zu 1000 ccm.

Darstellung. Zur Bereitung der Normal-Kalilauge löse man 62 bis 65 g möglichst chlorfreien Kalihydrats in Wasser zu 1000 ccm auf oder verdünne 400 ccm der offizinellen Kalilauge (von 15 Proz. KOH) zu 1000 ccm und versetze diese Lösung in einem verschließbaren Gefäß vorsichtig mit so viel kalt gesättigten Barytwassers (1:20), als noch eine Trübung von ausgeschiedenem Baryumcarbonat und -sulfat entsteht. Die Mischung lasse man hierauf gut verschlossen absetzen, gieße die klare Flüssigkeit von dem Bodensatz ab und filtriere die letzten Anteile durch ein gut bedecktes Filter.

Die auf diese Weise dargestellte, klare, möglichst kohlensäurefreie Kalilösung ist gegen Oxalsäurelösung einzustellen. Zu diesem Zwecke löse man 6,3 g chemisch reiner (vollständig flüchtiger), zerriebener und zwischen Fließpapier gepreßter, lufttrockener, kristallisierter Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, zu 250 ccm auf, messe von dieser Lösung mittels einer Pipette 25 ccm = 0,63 g $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ ab, füge etwa 25 ccm Wasser und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1:100) zu und lasse aus einer Bürette unter Umschwenken so viel von der einzustellenden Kalilösung zufließen, bis, gegen einen weißen Untergrund betrachtet, eine bleibende Blaß-Rosafärbung eintritt. Da nach der Gleichung:

$$\underset{(126)}{(C^2H^2O^4 + 2H^2O)} + \underset{(112,2)}{2KOH} = C^2K^2O^4 + 4H^2O$$

126 Tle. Oxalsäure 112,2 Tle. Kalihydrat sättigen, so werden die 0,63 g Oxalsäure, welche in den angewendeten 25 ccm obiger Oxalsäurelösung enthalten sind, 0,561 g Kalihydrat neutralisieren. Wäre die einzustellende Kalilösung bereits normal, d. h. enthielte sie 56,1 g KOH im Liter, so würden jene 0,561 g KOH in 10 ccm derselben enthalten sein, es würden also dann 10 ccm

obiger Oxalsäurelösung genau 10 ccm der Kalilösung zur Neutralisation erfordern. Da jedoch die nach obigen Angaben erhaltene Kalilösung mehr als 56,1 g KOH im Liter enthält, so werden zur Neutralisation von 10 ccm obiger Oxalsäurelösung naturgemäß weniger als 10 ccm Kalilösung erforderlich sein. Um letztere daher auf den Normalgehalt von 56,1 g KOH zu 1000 ccm zu bringen, ist sie mit so viel Wasser zu verdünnen, daß 10 ccm Oxalsäurelösung genau durch 10 ccm Kalilösung neutralisiert werden.

Angenommen, es seien zur Neutralisation von 10 ccm obiger Oxalsäurelösung nur 9,5 ccm der einzustellenden Kalilösung verbraucht worden, so würden somit, entsprechend den obigen Angaben, 9,5 ccm derselben noch mit 10 — 9,5 = 0,5 ccm Wasser, oder 950 ccm Kalilösung mit 50 ccm Wasser zu verdünnen sein, um die Kalilösung zur Normal-Kalilauge zu machen. Nach vollzogener Verdünnung ist dann die Einstellung zur Kontrolle zu wiederholen.

Die Normal-Kalilauge, von der man zweckmäßig mehrere Liter auf einmal bereitet, ist in Flaschen aufzubewahren, die durch ein aufgesetztes Kalirohr vor Aufnahme von Kohlensäure geschützt sind (s. Fig. 66 a. S. 166). Auch die zur Titration zu verwendende Bürette ist oben mit einem Kalirohr zu versehen und in der auf S. 166 erörterten Weise von unten mit der Normal-Kalilauge zu füllen.

An Stelle der Oxalsäure kann zur Einstellung der Normal-Kalilauge auch das leicht rein darzustellende Kaliumtetraoxalat: $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$, dienen. Die Reinheit desselben kann leicht durch vorsichtiges Glühen und Wägen des aus Kaliumcarbonat bestehenden Rückstandes in einem gut bedeckten Platintiegel (27,194 Proz.) kontrolliert werden.

Von dem zerriebenen und zwischen Fließpapier gepreßten, lufttrockenen Salze wäge man 8,47 g genau ab, bringe diese vorsichtig in einen 500 ccm-Kolben, löse in Wasser und fülle diese Lösung mit Wasser bis zur Marke auf. Hiervon messe man 50 ccm = 0,847 g ab, füge etwas Phenolphtaleïnlösung zu und titriere mit der einzustellenden Kalilauge bis zur bleibenden Blaß-Rosafärbung. Da nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{254,1\\(84,7)}}{[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]} + \underset{\substack{168,3\\(56,1)}}{3KOH} \doteq 2C^2K^2O^4 + 5H^2O$$

56,1 g KOH, 84,7 g $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ sättigen, so müßten zur Neutralisation der angewendeten 50 ccm = 0,8471 g 10 ccm der Kalilauge erforderlich sein, wenn dieselbe eine Normal-Kalilauge (56,1 g KOH : 1000 ccm) darstellt, da 0,847 g $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ 0,561 g KOH = 10 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

Sollten zur Sättigung weniger als 10 ccm der Kalilauge verbraucht sein, so würde letztere noch entsprechend zu verdünnen (s. oben) und dann die Einstellung zu wiederholen sein.

Steht zuverlässige Normal-Salzsäure als „eiserner Bestand" zur Verfügung (s. S. 259), so kann am einfachsten gegen diese die Einstellung der Normal-Kalilauge erfolgen, da 10 ccm der letzteren 10 ccm der ersteren sättigen (vgl. S. 258). Zu diesem Zwecke messe man sich mit der Pipette 10 ccm Normal-Salzsäure in einen Erlenmeyerschen Kolben ab, füge etwa 50 ccm Wasser und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und lasse unter Umschwenken so viel von der einzustellenden Kalilauge zufließen, bis eine bleibende Blaß-Rosafärbung eintritt. Sind hierzu weniger als 10 ccm erforderlich, so ist die Lauge diesem Minderverbrauch entsprechend (s. oben) mit Wasser zu verdünnen und dann die Einstellung zur Kontrolle zu wiederholen.

Natriumhydroxyd: NaOH.

Molekulargewicht: 40 (*39,76 H = 1; 40,06 O = 16*).

(In 100 Tln., Na: 57,53, O: 39,94, H: 2,53 oder Na^2O: 77,51, H^2O: 22,49.)

Syn.: *Natrium hydricum, Natrum causticum*, Natriumoxydhydrat, Natriumhydrat, Natronhydrat, Ätznatron, Seifenstein, Kaustisches Natron.

Geschichtliches. Das Natriumhydroxyd scheint im unreinen Zustande schon im Altertume zur Darstellung von Seife verwendet zu sein. Im reineren Zustande wurde dasselbe 1755 von Black, durch Wechselwirkung von Soda und Ätzkalk, sowie 1774 von Scheele, durch Zersetzung von Kochsalz mit Bleioxyd, dargestellt. Bis zum Jahre 1807, wo Davy das metallische Natrium isolierte, galt das Ätznatron als ein Element.

Darstellung. Die Bereitung des Natriumhydroxyds geschieht in ähnlicher Weise aus dem Natriumcarbonat, wie die des Kaliumhydroxyds aus dem Kaliumcarbonat (s. S. 566). Man trage den aus 3 Tln. Ätzkalk und 10 Tln. Wasser bereiteten, vorher sorgfältig ausgewaschenen Kalkbrei in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von 10 Tln. kristallisierten Natriumcarbonats in der acht- bis zehnfachen Menge Wasser ein und koche, bis alles Natriumcarbonat in Natriumhydroxyd verwandelt ist (vgl. S. 566):

$$\underset{\substack{\text{Natriumcarbonat}\\(286)}}{(Na^2CO^3 + 10H^2O)} + \underset{\substack{\text{Calciumhydroxyd}\\(74,1)}}{Ca(OH)^2} = \underset{(80)}{2NaOH} + 10H^2O + \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{CaCO^3}$$

Dampft man dann die unter möglichstem Luftabschluß geklärte Lösung in einem blanken, eisernen Kessel ein, bis sie bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,170 besitzt, so erhält man nach dem Absetzen (s. S. 567) eine Lauge, welche nach der *Pharm. germ., Ed. IV* als *Liquor natri caustici* Verwendung findet. Dieselbe soll eine klare, farblose, oder doch nur wenig gelbliche Flüssigkeit sein, vom spezif. Gew. 1,168 bis 1,172, entsprechend einem Gehalt von 15 Proz. NaOH.

Durch weiteres Eindampfen in einem Silberkessel kann hieraus, entsprechend dem Kaliumhydroxyd, *Natrum causticum siccum* und *Natrum causticum fusum* bereitet werden.

Der Theorie nach liefern 100 Tle. ($Na^2CO^3 + 10H^2O$) 27,9 Tle. festes NaOH oder 186 Tle. Liquor von 15 Proz. NaOH:

$$\underset{286}{(Na^2CO^3 + 10H^2O)} : \underset{80}{2NaOH} = 100 : x; \quad x = 27,9.$$

In praxi natürlich beträchtlich weniger.

Chemisch reines Natriumhydroxyd wird am besten aus metallischem Natrium dargestellt — *Natrum causticum e natrio paratum*. Zu diesem Zwecke bringt man unter Umrühren Natrium in kleinen Stücken allmählich mit wenig Wasser zusammen, welches sich in einer gut abgekühlten Silberschale befindet. Die auf diese Weise resultierende Lauge wird schließlich so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten sofort kristallinisch erstarrt, und die ölige Flüssigkeit dann in Formen (siehe S. 568) gegossen.

Rohes Ätznatron. Das im Handel vorkommende rohe Ätznatron, der Seifenstein, und dessen Auflösung, die rohe Natronlauge, werden größtenteils direkt bei der Sodafabrikation nach Leblanc erzeugt (s. dort). Dies geschieht dadurch, daß man die Menge der Kohle, welche man dem Gemisch von Natriumsulfat und Calciumcarbonat zur Sodaerzeugung unter gewöhn-

lichen Umständen zuzusetzen pflegt, vergrößert und hierdurch die Bildung von Ätzkalk, sowie weiter die von Natriumhydroxyd befördert. Die so erzeugte Rohsoda wird alsdann sofort mit Wasser von 50° ausgelaugt und die geklärte Lauge bis auf ein spezifisches Gewicht von 1,5 eingedampft. Aus einer derartig konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Chlornatrium aus, während das Natriumhydroxyd mit kleinen Mengen jener Salze in Lösung bleibt. Die rot gefärbte Mutterlauge — Rotlauge — wird alsdann behufs weiterer Verarbeitung auf Natriumhydroxyd noch von den beigemengten Schwefel- und Cyanverbindungen befreit (vgl. Soda).

Elektrolytisch läßt sich das Ätznatron aus Chlornatrium, entsprechend der Gewinnung des Ätzkalis aus Chlorkalium (s. S. 569) darstellen.

Spezifisches Gewicht der Natronlauge bei verschiedenem Gehalt an NaOH. Temperatur 15° C, nach Gerlach.

Proz. NaOH	Spezif. Gew.	Proz. NaOH	Spezif. Gew.	Proz. NaOH	Spezif. Gew.	Proz. NaOH	Spezif. Gew.
1	1,012	16	1,181	31	1,343	46	1,499
2	1,023	17	1,192	32	1,351	47	1,508
3	1,035	18	1,202	33	1,363	48	1,519
4	1,046	19	1,213	34	1,374	49	1,529
5	1,059	20	1,225	35	1,384	50	1,540
6	1,070	21	1,236	36	1,395	51	1,550
7	1,081	22	1,247	37	1,405	52	1,560
8	1,092	23	1,258	38	1,415	53	1,570
9	1,103	24	1,269	39	1,426	54	1,580
10	1,115	25	1,279	40	1,437	55	1,591
11	1,126	26	1,290	41	1,447	56	1,601
12	1,137	27	1,300	42	1,456	57	1,611
13	1,148	28	1,310	43	1,468	58	1,622
14	1,159	29	1,321	44	1,478	59	1,633
15	1,170	30	1,332	45	1,488	60	1,643

Eigenschaften. Das reine, wasserfreie Natriumhydroxyd gleicht im wesentlichen dem Kaliumhydroxyd. Es bildet eine weiße, kristallinische Masse vom spezif. Gew. 2,13, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Bei Aufbewahrung an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und überzieht sich allmählich, ohne dabei zu zerfließen, mit einer Schicht von Natriumcarbonat. Bei Rotglut schmilzt das Natriumhydroxyd; bei höherer Temperatur erleidet es eine Verflüchtigung, jedoch schwieriger, als dies bei dem Kaliumhydroxyd der Fall ist. Bei Weißglut zerfällt es in Natrium, Sauerstoff und Wasserstoff. Aus sehr konzentrierter Natronlauge scheiden sich bei 0° Kristalle von der Formel $[2 NaOH + 7 H^2O]$ aus, welche jedoch schon bei + 6° zu einer Flüssigkeit von 1,405 spezif. Gew. wieder schmelzen. Aus einer Lösung von Ätznatron in Alkohol soll sich ein kristallisierbares Hydrat $[NaOH + 2 H^2O]$ ausscheiden. Das Natriumhydroxyd ist ebenso wie das Kaliumhydroxyd eine starke Base, welche im allgemeinen das gleiche Verhalten wie letzteres zeigt.

Beim Eintragen des mit Salzsäure neutralisierten Natriumhydroxyds in eine Lösung von Platinchlorid entsteht keine Fällung, ebensowenig, wenn man das Natriumhydroxyd mit überschüssiger Weinsäurelösung in Berührung bringt — Unterschied vom Kaliumhydroxyd.

Anwendung. Das Natriumhydroxyd findet in fester und in gelöster Form eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie, sowie in Künsten und Gewerben; z. B. zur Darstellung von Seife, zur Gewinnung von Holz-Zellstoff, von Alizarin, von Carbolsäure, zum Büken leinener und baumwollener Gewebe, als Reinigungs- und Entfettungsmittel usw.

Die Prüfung des Natriumhydroxyds, ebenso die maßanalytische Bestimmung desselben ist, unter Berücksichtigung, daß 1 ccm Normal-Salzsäure 0,04 g NaOH entspricht, in gleicher Weise, wie die des Kaliumhydroxyds, zur Ausführung zu bringen.

Normal-Natronlauge.

Liquor Natrii hydrici volumetricus.

Als Normal-Natronlauge bezeichnet man eine wässerige Lösung von 40 g Natriumhydroxyd: NaOH, zu 1000 ccm.

Die Darstellung der Normal-Natronlauge geschieht in ähnlicher Weise wie die der Normal-Kalilauge (vgl. S. 573), indem man die Lösung von etwa 45 g möglichst chlorfreien Ätznatrons oder 300 ccm offizineller Natronlauge (von 15 Proz. NaOH) zu 1000 ccm verdünnt und diese Flüssigkeit dann zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von Natriumcarbonat befreit.

Da die Normal-Natronlauge den gleichen Wirkungswert besitzt wie die Normal-Kalilauge, so ist auch die Einstellung derselben in der nämlichen Weise gegen Normal-Salzsäure, oder gegen eine Lösung von 6,3 g chemisch reiner, kristallisierter Oxalsäure zu 250 ccm, bezüglich gegen Kaliumtetraoxalat (8,47 g : 500 ccm) zu bewirken (vgl. S. 573 u. f.)

Die Aufbewahrung und Handhabung der Normal-Natronlauge geschieht wie die der Normal-Kalilauge.

Ammoniumhydroxyd: $NH^4 . OH$.

Das dem Kalium- und Natriumhydroxyd entsprechende Ammoniumhydroxyd ist im isolierten Zustande nicht bekannt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dasselbe in beträchtlicher Menge in der wässerigen, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Wasser erhaltenen Ätzammoniakflüssigkeit — *Liquor ammonii caustici* — enthalten ist. Für das Vorhandensein des Ammoniumhydroxyds in einer derartigen wässerigen Ammoniaklösung spricht die nicht unbeträchtliche Wärmeentwickelung, welche man beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser beobachtet, die wohl nur auf eine chemische Vereinigung von Ammoniak und Wasser im Sinne der Gleichung:

$$NH^3 + H^2O = NH^4 . OH,$$

zurückzuführen ist. Auch die mit dem gelösten Kalium- und Natriumhydroxyd vielfach übereinstimmenden Eigenschaften der wässerigen

Ammoniaklösung, ferner die Analogie mit dem isolierbaren Ammoniumsulfhydrat: $NH^4.SH$, sowie die Konstitution der beständigeren, im reinen Zustande isolierbaren, organischen Ammoniumbasen, welche man als Ammoniumhydroxyd auffassen kann, deren vier Ammoniumwasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind:

$NH^4.OH$	$N(CH^3)^4.OH$
Ammoniumhydroxyd	Tetramethylammoniumhydroxyd,

weisen auf die Existenz von Ammoniumhydroxyd in der wässerigen Ammoniakflüssigkeit hin. Das Ammoniumhydroxyd ist in wässeriger Lösung nur wenig zu den Ionen $NH^{4\cdot}$ und OH' dissoziiert, so daß es im Vergleich zu dem Kalium- und Natriumhydroxyd nur als eine schwache Base (vgl. S. 114) fungiert. Das Ammoniumhydroxyd ist sehr wenig beständig, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Ammoniak und Wasser gespalten wird.

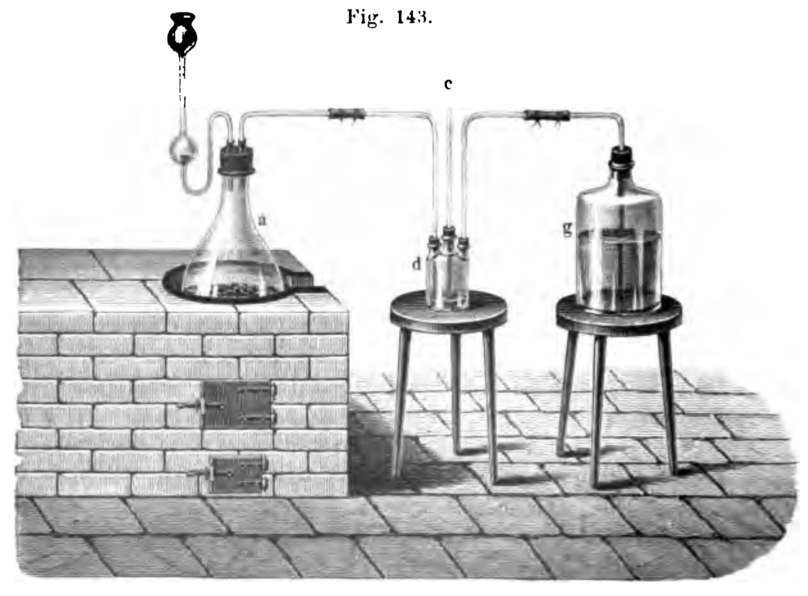
1. Wässerige Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor ammonii caustici, Spiritus salis ammoniaci causticus,* **Ätzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist.**

Geschichtliches. Im unreinen Zustande war der Salmiakgeist schon im Mittelalter als *Spiritus urinae* und als *Spiritus cornu cervi* bekannt. Im reinen Zustande scheint derselbe zuerst im Anfange des 18. Jahrhunderts von Kunkel dargestellt zu sein.

Darstellung. Die Bereitung des Salmiakgeistes geschieht im kleinen am geeignetsten in folgender Weise: In den geräumigen Glaskolben *a* (Fig. 143)

Fig. 143.



bringe man, nachdem der ganze Apparat zuvor vollständig in der nachstehend erörterten Weise aufgestellt war, 10 Tle. kristallisierten oder grob gepulverten Salmiaks, füge dazu 10 bis 12 Tle. Ätzkalk, welchen man zuvor

durch Besprengen mit 4 Tln. Wasser zu Pulver hat zerfallen lassen, und schließlich 20 Tle. Wasser. Nachdem die Masse durch Umschwenken oder durch vorsichtiges Umrühren mit einem Holzstabe vollständig gemischt worden ist, verschließe man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen einer Öffnung sich ein wenig Wasser enthaltender Sicherheitstrichter, in dessen anderer Öffnung sich ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr befindet. Letzteres wird mit einer Woulffschen, etwas Wasser enthaltenden Flasche *d* in Verbindung gebracht und diese mit einer gewöhnlichen Flasche *g*, welche 20 Tle. destilliertes Wasser enthält. Das Einleitungsrohr in die Flasche *g*, welche zweckmäßig in kaltes Wasser gestellt wird, muß bis auf den Boden derselben herabreichen. Um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *g* in *d* oder aus *d* in *a* zu verhüten, ist es zweckmäßig, die Woulffsche Flasche mit einem bis auf den Boden derselben reichenden Sicherheitsrohre *c* und den Entwickelungskolben, wie schon erwähnt, mit einem Sicherheitstrichter zu versehen. Den in einer Sandkapelle plazierten Entwickelungskolben *a* umgebe man hierauf bis über das darin befindliche Gemisch, welches den Kolben kaum $^2/_3$ anfüllen darf, mit Sand und befördere alsdann die Ammoniakentwickelung durch mäßiges Erhitzen; nur gegen Ende der Operation verstärke man das Feuer. Das Erhitzen werde so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwickelung zu bemerken ist. Hierauf löse man die zwischen dem Kolben *a* und der Waschflasche *d* befindliche Verbindung, öffne den Kolben und fülle denselben mit warmem Wasser, um das gebildete Chlorcalcium aufzuweichen. Die in *g* gewonnene wässerige Ammoniaklösung ist nach dem Erkalten mit so viel destilliertem Wasser zu verdünnen, daß das spezifische Gewicht derselben bei 15° C 0,960, entsprechend einem Gehalt von 10 Proz. NH^3, beträgt.

Fig. 144.



Sollte bei dem anfänglichen Erhitzen der Inhalt des Kolbens stark schäumen, so läßt sich dies durch Zugießen von wenig Wasser durch den Sicherheitstrichter beseitigen. In den meisten Fällen ist dies jedoch unnötig, da schon nach kurzer Zeit der Inhalt des Kolbens in ein ruhiges Kochen kommt, ohne daß man ein Übersteigen zu befürchten hat.

Zur Darstellung des Salmiakgeistes in größeren Quantitäten sind zur Entwickelung des erforderlichen Ammoniaks an Stelle des Glaskolbens zweckmäßig gußeiserne Apparate, welche man nach ihrer Beschickung mit Salmiak, Kalk und Wasser durch direktes Feuer erhitzen kann, zu verwenden. Haben derartige gußeiserne Apparate außer der zur Einpassung des Gasentwickelungsrohres bestimmten Öffnung *a* (Fig. 144) noch einen verschließbaren Tubus *b*, so kann man auch in dieselben direkt ein Gemisch aus 5 Tln. Salmiak und 5 bis 6 Tln. Ätzkalk, beide in haselnußgroßen Stücken, eintragen, den Deckel dann mit Lehm oder besser mit einem Gemisch aus Lehm und Gips fest aufkitten und verschrauben. Der so vorgerichtete Apparat ist hierauf mit einer Woulffschen Flasche und dem zur Absorption des Ammoniaks bestimmten Gefäße, wie oben erörtert, in Verbindung zu bringen und sind erst dann durch den Tubus *b* mittels eines Trichters allmählich 7 Tle. Wasser in drei bis vier Portionen auf das Gemisch von Salmiak und Kalk zu gießen. Da meist hierdurch sofort eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak eintritt, so ist der Tubus unmittelbar nach dem

Eingießen des Wassers wieder mit einem bereit liegenden Stopfen zu schließen und erst dann wieder eine neue Portion Wasser zuzusetzen, wenn die Entwickelung nachgelassen hat. Ist schließlich alles Wasser (7 Tle.) eingetragen, so beginne man allmählich mit der direkten Erhitzung des Apparates.

Das nach Beendigung der Operation in dem eisernen Gefäß zurückbleibende Chlorcalcium ist durch Aufweichen mit heißem Wasser, unter Anwendung fördernder mechanischer Hilfsmittel — Stoßen mittels eines eisernen Stabes — aufzuweichen und eventuell auf Chlorcalcium (s. dort) zu verarbeiten.

Der Prozeß, welcher sich bei obiger Bereitungsmethode vollzieht, ist folgender:

$2NH^4Cl$	+	$Ca(OH)^2$	=	$2NH^3$	+	$2H^2O$	+	$CaCl^2$
(107)		(74,1)						
Chlorammonium		Calciumhydroxyd						Chlorcalcium.

Obschon nach dieser Gleichung zur vollständigen Zerlegung von 107 Tln. Chlorammonium nur 74,1 Tle. Calciumhydroxyd, entsprechend 56,1 Tln. Ätzkalk, erforderlich sind, wendet man doch die doppelte Menge von letzterem an, da einesteils der benutzte Kalk kein reines Calciumoxyd ist, anderenteils aber ein Teil des Ätzkalks der Einwirkung auf das Chlorammonium durch Bildung von basischem Chlorcalcium — einer Verbindung von Calciumoxyd und Chlorcalcium — entzogen wird. Auch wird durch Vermehrung der Kalkmenge die Berührung zwischen den einzelnen Ingredienzien vermehrt und dadurch die Umsetzung vervollständigt. Die Ausbeute an gasförmigem Ammoniak: NH^3, beträgt der Theorie nach aus 100 Tln. Salmiak 31,7 Tle., welche, in Wasser geleitet, 317 Tle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. NH^3 liefern müßten:

$$NH^4Cl : NH^3 = 100 : x; \quad x = 31{,}7.$$
$$53{,}5 \quad : \quad 17$$

In praxi gestaltet sich die Ausbeute, der unvermeidlichen Verluste wegen, etwas niedriger.

Die Verdünnung der auf diese Weise gewonnenen Ammoniakflüssigkeit bis zu dem gewünschten Gehalt an Ammoniak geschieht in gleicher Weise, wie es für die Salzsäure erörtert worden ist.

Im großen wird der Salmiakgeist meist durch Erhitzen eines Gemisches von Kalkmilch und Ammoniumsulfat in gußeisernen Gefäßen und Einleiten des entweichenden Ammoniaks in Wasser, welches sich in Gefäßen von Steingut — Bonbonnes, s. S. 330 — befindet, bereitet. Für technische Zwecke werden auch die bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen resultierenden Gaswässer (s. S. 544) direkt auf Ammoniak, bezüglich auf Salmiakgeist verarbeitet. Zu diesem Zwecke werden dieselben mit Kalkmilch erhitzt und die entweichenden Dämpfe, ehe dieselben in die Wasch- und Kondensationsapparate gelangen, durch Systeme von abgekühlten Röhren, die zum Teil mit frisch ausgeglühter Holzkohle beschickt sind, behufs Entfernung der empyreumatischen Stoffe und sonstiger Teerbestandteile, geleitet.

Eigenschaften. Die wässerige Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche den durchdringenden Geruch des Ammoniakgases besitzt, und zwar naturgemäß in um so höherem Maße, je mehr sie davon gelöst enthält. Sie besitzt stark alkalische Reaktion, bläut daher Lackmuspapier und bräunt Curcumapapier. Der Geschmack ist ein scharf ätzender. Mit Wasser und Alkohol ist die Ammoniakflüssigkeit in jedem Verhältnis mischbar. Erwärmt man

dieselbe, so kommt sie unter Entwickelung von gasförmigem Ammoniak: NH^3, allmählich ins Sieden, und zwar siedet sie um so niedriger, je mehr sie Ammoniak gelöst enthält. In dem Maße, wie das Ammoniak aus der wässerigen Ammoniakflüssigkeit entweicht, muß sich naturgemäß der Siedepunkt derselben erhöhen, bis der letztere schließlich, nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und somit nur reines Wasser zurückgeblieben ist, auf 100° C anlangt. Das spezifische Gewicht des Salmiakgeistes ist um so niedriger, je reicher die Flüssigkeit an Ammoniak ist. Die Salze der Schwermetalle, sowie die des Magnesiums und Aluminiums — nicht die der alkalischen Erdmetalle — werden durch Ammoniakflüssigkeit zerlegt, unter Abscheidung von Hydroxyden oder von unlöslichen, basischen Verbindungen. Einige der abgeschiedenen Niederschläge lösen sich in einem Überschuß von Ammoniakflüssigkeit wieder auf, so z. B. der in den Lösungen der Verbindungen des Zinks, des Silbers, des Cadmiums, des Kupfers, des Kobalts, des Nickels erzeugte Niederschlag.

Der Salmiakgeist befindet sich für arzneiliche Zwecke hauptsächlich in zwei Konzentrationen im Handel: einer 10 Proz. NH^3 — *Liquor ammonii caustici offic.* — und einer 20 Proz. NH^3 — *Liquor ammonii caustici duplex* — enthaltenden wässerigen Lösung. Die richtige Stärke beider Lösungen ergibt sich durch das spezifische Gewicht, welches für erstere 0,960, für letztere 0,925 beträgt, sowie durch die maßanalytische Bestimmung des Ammoniaks (s. unten). Für technische und andere Zwecke wird auch Salmiakgeist mit einem Gehalt von 30 Proz. und mehr NH^3 dargestellt.

Anwendung. Der Salmiakgeist findet im Laboratorium sowohl, als auch zu technischen und analytischen Zwecken ausgedehnte Verwendung.

Prüfung. Der Salmiakgeist sei vollkommen klar, farblos und flüchtig; er hinterlasse (5 ccm) beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen wägbaren Rückstand.

Empyreuma. Der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte oder damit schwach sauer gemachte Liquor besitze keinen brenzlichen Geruch und bewirke kein Verschwinden — nach 5 bis 10 Minuten — der durch Zusatz von einem bis zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) hervorgebrachten Rosafärbung.

Ammoniumcarbonat. Der mit dem vierfachen Volum Kalkwasser in einem verschlossenen Gefäß gemischte Liquor zeige weder sofort, noch nach einstündigem Stehen in einem verschlossenen Glase eine Trübung:

$$Ca(OH)^2 + (NH^4)^2CO^3 = CaCO^3 + 2NH^4.OH$$

Calciumhydroxyd Ammoniumcarbonat Calciumcarbonat Ammoniumhydroxyd.

Kalk. Ein Zusatz von Kalium- oder Ammoniumoxalat veranlasse in dem mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnten Liquor keine Trübung von ausgeschiedenem Calciumoxalat.

Behufs Prüfung auf Chlorammonium und Ammoniumsulfat werde eine Probe des Salmiakgeistes mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und die eine Hälfte der so erhaltenen Flüssigkeit mit etwas Silbernitratlösung, die

andere mit Baryumnitratlösung versetzt. Im ersteren Falle trete keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung ein, wogegen im letzteren Falle, selbst auch nach längerer Zeit, keine Trübung sich bemerkbar mache.

Anilin und anilinähnliche Verbindungen. Dampft man die zu prüfende Ammoniakflüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, im Wasserbade zur Trockne ein, so zeige sich weder bei dem Eindampfen eine Rotfärbung, noch sei der schließlich verbleibende Rückstand gefärbt.

Metalle. Schwefelwasserstoff bewirke weder in dem zu prüfenden Salmiakgeist selbst, noch nachdem derselbe mit Salzsäure schwach sauer gemacht worden, eine Färbung oder Fällung.

Maßanalytische Bestimmung des Gehaltes des Salmiakgeistes an Ammoniak. Man messe mittels einer Pipette 5 ccm des dem spezifischen Gewichte nach bekannten Salmiakgeistes ab, lasse dieselben, wenn der Ammoniakgehalt 10 Proz. nicht wesentlich übersteigt, direkt in 30 bis 40 ccm Normal-Salzsäure, welche sich in einem Becherglase befinden, hineinfließen, füge zu der Mischung einige Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung (1 : 100)[1]) und titriere den Überschuß an Normal-Salzsäure zurück, indem man so viel Normal-Kalilösung unter Umschwenken zufließen läßt, bis die Färbung aus Rot in Violett (bei Anwendung von Lackmus), oder aus Blaßgelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäure) eben übergeht. Enthält der zu prüfende Salmiakgeist 20 und mehr Prozent NH^3, so sind 5 ccm davon mit Wasser zu 50 ccm zu verdünnen und von letzterer Lösung dann 20, bzw. 10 ccm in obiger Weise zu titrieren. Da 1 ccm Normal-Kalilauge genau 1 ccm Normal-Salzsäure neutralisiert (vgl. S. 258), so ist die Differenz der von beiden Lösungen verbrauchten Cubikcentimeter diejenige Cubikcentimeterzahl von Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung des in 5 ccm Salmiakgeist enthaltenen Ammoniaks erforderlich war. Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(17)}{NH^3} = NH^4Cl$$

entsprechen 36,5 Tle. HCl 17 Tln. Ammoniak, oder 0,0365 g HCl = 1 ccm Normal-Salzsäure entsprechen 0,017 g NH^3. Die Menge des Ammoniaks, welche in 5 ccm Salmiakgeist enthalten ist, ergibt sich somit durch Multiplikation der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure mit 0,017.

Um die angewendeten 5 ccm Salmiakgeist dem Gewichte nach (in Grammen) bei der Berechnung des Prozentgehaltes in Rechnung ziehen zu können, multipliziere man dieselben mit dem spezifischen Gewichte des Salmiakgeistes.

Beispiel. Angenommen, es seien 5 ccm Salmiakgeist von 0,96 spezif. Gew. abgemessen, so würde deren Gewicht $5 \times 0,96 = 4,8$ g betragen; es seien ferner 30 ccm Normal-Salzsäure zur Aufnahme derselben verwendet und 1,8 ccm Normal-Kalilauge zur Rücktitration des Salzsäureüberschusses erforderlich gewesen. Zur Sättigung des vorhanden gewesenen Ammoniaks würden somit $30 - 1,8 = 28,2$ ccm Normal-Salzsäure nötig gewesen sein. Da nun 1 ccm Normal-Salzsäure 0,017 g NH^3 entspricht, so enthalten die angewendeten 4,8 g Salmiakgeist $28,2 \times 0,017 = 0,4794$ g NH^3 oder 9,99 Proz.:

$$4,8 : 0,4794 = 100 : x; \quad x = 9,99.$$

Bei direkter Titration des Salmiakgeistes mit Normal-Salzsäure geht durch das Umschwenken leicht etwas Ammoniak verloren.

---

[1]) Phenolphtaleïnlösung ist bei Titration von Ammoniak und Ammoniaksalzen nicht als Indikator zu verwenden, da die Endreaktion keine scharfe ist, s. S. 545.

Gehalt des Salmiakgeistes an NH^3 bei 15° C (nach Lunge und Wiernik).

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Prozente NH^3	Ein Liter enthält g NH^3	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Prozente NH^3	Ein Liter enthält g NH^3
0,994	1,37	13,6	0,936	16,82	157,4
0,992	1,84	18,2	0,934	17,42	162,7
0,990	2,31	22,9	0,932	18,03	168,1
0,988	2,80	27,7	0,930	18,64	173,4
0,986	3,30	32,5	0,928	19,25	178,6
0,984	3,80	37,4	0,926	19,87	184,2
0,982	4,30	42,2	0,924	20,49	189,3
0,980	4,80	47,0	0,922	21,12	194,7
0,978	5,30	51,8	0,920	21,75	200,1
0,976	5,80	56,6	0,918	22,39	205,6
0,974	6,30	61,4	0,916	23,03	210,9
0,972	6,80	66,1	0,914	23,68	216,3
0,970	7,31	70,9	0,912	24,33	221,9
0,968	7,82	75,7	0,910	24,99	227,4
0,966	8,33	80,5	0,908	25,65	232,4
0,964	8,84	85,2	0,906	26,31	238,3
0,962	9,35	89,9	0,904	26,98	243,9
0,960	9,91	95,1	0,902	27,65	249,4
0,958	10,47	100,3	0,900	28,33	255,0
0,956	11,03	105,4	0,898	29,01	260,5
0,954	11,60	110,7	0,896	29,69	266,0
0,952	12,17	115,9	0,894	30,37	271,5
0,950	12,74	121,0	0,892	31,05	277,0
0,948	13,31	126,2	0,890	31,75	282,6
0,946	13,88	131,3	0,888	32,50	288,6
0,944	14,46	136,5	0,886	33,25	294,6
0,942	15,04	141,7	0,884	34,10	301,4
0,940	15,63	146,9	0,882	34,95	308,3
0,938	16,22	152,1			

Normal-Ammoniaklösung.

Syn.: *Liquor Ammonii caustici volumetricus.*

Unter obigem Namen findet zuweilen eine wässerige Lösung von 17 g Ammoniak: NH^3, zu 1000 ccm an Stelle von Normal-Kalilauge oder von Normal-Natronlauge Anwendung. Man verdünne zu deren Bereitung 175 g Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3 zu 1000 ccm und stelle diese Lösung gegen eine Lösung von 6,3 g chemisch reiner, kristallisierter Oxalsäure zu 250 ccm, unter Anwendung von Lackmus- oder Rosolsäurelösung (1 : 100) als Indikator, ein (vgl. S. 573). 1 ccm Normal-Ammoniaklösung hat den gleichen Wirkungswert wie 1 ccm Normal-Kalilauge und 1 ccm Normal-Natronlauge.

2. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor Ammonii caustici spirituosus, Spiritus ammonii caustici Dzondii.*

Das Ammoniakgas ist auch im Weingeist in reichlicher Menge löslich. Eine derartige Lösung ist als *Liquor ammonii caustici spirituosus* im Gebrauche. Dieselbe wird erhalten, wenn man Ammoniakgas, welches in vorstehend beschriebener Weise entwickelt worden ist, zunächst durch eine Woulffsche Waschflasche, die an Stelle von Wasser Alkohol von 90 bis 91 Proz. enthält, leitet, und dann das Gas in ein Gefäß, welches an Stelle von Wasser die gleiche Menge gut gekühlten Alkohols von 90 bis 91 Proz. enthält, eintreten läßt.

Soll eine wasserfreie, alkoholische Lösung von Ammoniak erzeugt werden, so ist das Ammoniakgas vor dem Eintritt in den zur Absorption bestimmten, ganz absoluten Alkohol noch in der Weise zu trocknen, daß es durch eine mit Ätzkalkstückchen gefüllte Flasche oder durch ein mit geschmolzenem Natronhydrat gefülltes U-förmiges Rohr geleitet wird.

Die nach der *Pharm. germ., Ed. I* offizinelle alkoholische Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, intensiv nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 0,808 bis 0,810. Sie enthält in 100 Tln. annähernd 10 Tle. Ammoniak: NH^3.

Die Prüfung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ist in gleicher Weise auszuführen, wie die der wässerigen, nur ist sie zuvor mit der drei- bis vierfachen Menge destillierten Wassers zu verdünnen.

Lithiumhydroxyd: LiOH, bildet eine strahlig-kristallinische, dem Natriumhydroxyd ähnliche, jedoch weniger hygroskopische Masse. Dasselbe wird wie das Kaliumhydroxyd bereitet. Aus konzentrierter wässeriger Lösung scheiden sich Kristalle des Hydrats $LiOH + H^2O$ aus.

Rubidiumhydroxyd: RbOH, und Cäsiumhydroxyd: CsOH, bilden zerfließliche, dem Kaliumhydroxyd ähnliche grauweiße, kristallinische Massen.

d) Verbindungen der Alkalimetalle mit Oxysäuren.

1. Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite.

Das Kaliumhypochlorit: KClO, und das Natriumhypochlorit: NaClO, sind nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese Hypochloritlösungen, welche die Ionen $K^{\cdot}$, bzw. $Na^{\cdot}$ und $[ClO]'$ enthalten, werden erhalten durch Neutralisation von unterchloriger Säure mit Kali- oder Natronlauge. Beim Eindampfen findet Zersetzung zu Chlorat und Chlorid statt.

Eine Lösung gleicher Moleküle Chlorkalium und Kaliumhypochlorit ist als Javellesche Lauge, Eau de Javelle (zuerst 1789 in Javelle bei Paris bereitet) im Gebrauch. Dieselbe wird entsprechend dem 1822 von Labarraque dargestellten Eau de Labarraque, welches Chlornatrium und Natriumhypochlorit zu gleichen Molekülen enthält, gewonnen. Letztere Lösung, welche auch den Namen Bleichflüssigkeit, *Liquor natri chlorati* und *Liquor natri hypochlorosi*, führt, ist in folgender Weise darzustellen (Payen):

20 Tle. Chlorkalk — 25 Proz. wirksames Chlor enthaltend — werden in einem Topfe mit 100 Tln. gewöhnlichen Wassers zu einer gleichmäßigen Masse angerührt und derselben unter Umrühren eine Lösung von 25 Tln. roher Soda in 500 Tln. gewöhnlichen Wassers zugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich durch Absetzen möglichst geklärt hat, ist dieselbe zu filtrieren:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + 2\,Na^2CO^3 = 2\,NaClO + 2\,NaCl + 2\,CaCO^3$$

Chlorkalk — Natriumcarbonat — Calciumcarbonat.

Auch durch Einleiten von Chlor in eine kalte, verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd (1 : 10) bis zur Sättigung läßt sich eine derartige Lösung bereiten:

$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaClO + NaCl + H^2O.$$

Für technische Zwecke werden in neuerer Zeit Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse kalter Kochsalzlösung, ohne Diaphragma, unter Anwendung von Platinelektroden, dargestellt. Das am +-Pol gebildete Chlor wirkt hierbei auf das am —-Pol neben Wasserstoff erzeugte Natriumhydroxyd im Sinne obiger Gleichung.

Leitet man Chlor in eine kalte Lösung von Natriumcarbonat, wie es anfänglich von Labarraque geschah, so erhält man eine Bleichflüssigkeit, welche neben Chlornatrium freie unterchlorige Säure: HClO, enthält:

$$Na^2CO^3 + 4\,Cl + H^2O = 2\,HClO + 2\,NaCl + CO^2.$$

Letztere Bereitungsweise ist daher nicht zur Darstellung des *Liquor natri hypochlorosi* zu verwenden.

Eigenschaften. Die Lösung des Natriumhypochlorits — *Liquor natri hypochlorosi* — bildet eine farblose, schwach chlorartig riechende Flüssigkeit, welche bleichend auf Pflanzenfarben einwirkt. Die bleichende Wirkung tritt besonders dann stark hervor, wenn man die Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure versetzt und auf diese Weise eine Entwickelung von Chlor bewirkt:

$$NaClO + NaCl + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2O + 2\,Cl.$$

Durch Eindampfen erleidet die Lösung des Natriumhypochlorits eine Zersetzung, indem Chlornatrium und Natriumchlorat: $NaClO^3$, gebildet wird:

$$3\,NaClO + 3\,NaCl = 5\,NaCl + NaClO^3.$$

Prüfung. Der Wert des *Liquor natri hypochlorosi* bemißt sich nach der Menge des darin enthaltenen „wirksamen Chlors" (vgl. Chlorkalk). Dasselbe betrage mindestens 0,5 Proz. Die Bestimmung des letzteren gelangt unter Anwendung von 20 ccm in der unter Chlorkalk erörterten Weise zur Ausführung.

Als Chlorozon wird eine Lösung von unterchloriger Säure in Chlornatriumlösung, die eine geringe Menge von Chlor und Natriumchlorat enthält, als Bleichmittel in den Handel gebracht.

2. Chlorsaure Salze, Chlorate.

$KClO^3$	$NaClO^3$	$NH^4.ClO^3$
Kaliumchlorat	Natriumchlorat	Ammoniumchlorat.

Die Chlorate der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der Chlorsäure mit den entsprechenden Hydroxyden oder Carbonaten. Neben Chlorid werden sie gebildet beim Leiten von Chlor in die heiße, konzentrierte Lösung der Hydroxyde oder der Carbonate. In wässeriger Lösung zerfallen sie in die Ionen $K^\cdot$, $Na^\cdot$ usw. und $[ClO^3]'$; die Chlorationen $[ClO^3]'$ reagieren nicht auf Silbernitrat.

Kaliumchlorat: $KClO^3$.

Molekulargewicht: 122,6 *(121,68 H = 1)*.

(In 100 Tln., K: 31,93, Cl: 28,91, O: 39,16 oder K^2O: 38,45, Cl^2O^5: 61,55.)

Syn.: *Kali chloricum, Kalium chloricum, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum*, chlorsaures Kalium.

Geschichtliches. Das Kaliumchlorat ist von Berthollet 1786 entdeckt und zuerst untersucht worden.

Darstellung. Die Gewinnung des Kaliumchlorats geschieht nur fabrikmäßig. Früher wurde das Salz durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge, wobei neben Kaliumchlorat Chlorkalium gebildet wird, gewonnen:

$$6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO^3 + 3H^2O.$$

Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Kaliumchlorat größtenteils aus und kann durch Umkristallisation gereinigt werden, wogegen das leichter lösliche Chlorkalium in den Mutterlaugen verbleibt (Berthollet). Später stellte man zunächst Calciumchlorat dar und setzte dieses mittels Chlorkalium zu Kaliumchlorat und Chlorcalcium um. Zu diesem Behufe leitete man Chlor bis zur Sättigung in erhitzte Kalkmilch ein, welche sich in eisernen, mit Blei ausgeschlagenen Zylindern befand. Diese Zylinder waren mit Rührvorrichtung versehen und standen davon je zwei derartig miteinander in Verbindung, daß das von dem einen nicht mehr absorbierte Chlor von dem anderen absorbiert werden konnte. Die so gewonnene, nahezu klare Lauge von Chlorcalcium und Calciumchlorat:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{6Ca(OH)^2} + \underset{\text{Chlor}}{12Cl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{5CaCl^2} + \underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O},$$

wurde nach der vollständigen Klärung alsdann noch möglichst von Chlorcalcium befreit. Zu diesem Zwecke wurde sie zunächst bis zum spezif. Gew. 1,498 eingedampft und dann auf 10 bis 12° C abgekühlt. Hierbei kristallisierte so viel Chlorcalcium aus, daß auf 5 Mol. Calciumchlorat nur noch 6 Mol. Chlorcalcium in Lösung blieben. Durch Zusatz von Ätzkalk konnte letztere Lösung bei 80° C durch Bildung von unlöslichem Calciumoxychlorid noch so weit von Chlorcalcium befreit werden, daß auf 1 Mol. Calciumchlorat nur noch 0,3 Mol. Chlorcalcium in Lösung blieben. Letztere Flüssigkeit wurde alsdann mit Chlorkalium versetzt. Es setzte sich hierbei das Calciumchlorat mit dem Chlorkalium derartig um, daß beim Erkalten der genügend konzentrierten Lösung Kaliumchlorat auskristallisierte, welches nur noch durch Umkristallisation zu reinigen war, wogegen das Chlorcalcium in Lösung blieb (Liebig, Lunge):

$$\underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO^3)^2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} = \underset{\text{Kaliumchlorat}}{2KClO^3} + \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl^2}$$

Die bei weitem größten Mengen des Kaliumchlorats werden jetzt nach dem Verfahren von Öttel elektrolytisch, durch Zersetzung von heißer Chlorkaliumlösung gewonnen:

$$6KCl + 3H^2O = KClO^3 + 5KCl + 6H.$$

Die Chlorkaliumlösung wird zu diesem Zwecke ohne Diaphragma bei 80°, unter Anwendung von Platindrahtelektroden, der Elektrolyse unterworfen. Der Stromaufwand ist hierzu ein sehr großer. Die Chlorkaliumlösung wird während der Elektrolyse schwach alkalisch gehalten. Das gebildete Kaliumchlorat wird schließlich durch Abkühlung der Lösung ausgeschieden, während die Mutterlauge nach erneuter Sättigung mit Chlorkalium weiter der Elektrolyse unterworfen wird.



Soll in dem pharmazeutischen Laboratorium rohes Kaliumchlorat durch Umkristallisation von beigemengtem Chlorkalium, Chlorcalcium usw. gereinigt werden, so löse man das Salz in der drei- bis vierfachen Menge kochenden Wassers und lasse die Lösung nach der Filtration erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann auf einem Trichter zu sammeln, gut abtropfen zu lassen, mit wenig kaltem Wasser abzuspülen — bis das Ablaufende von Silberlösung nicht mehr oder doch nur sehr wenig getrübt wird — und schließlich zwischen Fließpapier zu trocknen.

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat bildet wasserfreie, luftbeständige, glänzende, farblose, monokline Tafeln oder Blättchen. Dieselben lösen sich bei 15° in 16,5 Tln. kalten und in 1,7 Tln. kochenden Wassers.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Tle. Wasser bei:

0°	15°	25°	35°	50°	75°	104,8°
3,30	6,0	8,5	12,0	19,0	35,5	60,24 Tle. $KClO^3$.

In Alkohol ist das Kaliumchlorat nur wenig löslich. Das spezifische Gewicht des Salzes beträgt 2,35 bei 17°. Die wässerige Lösung besitzt neutrale Reaktion und kühlend-salzigen Geschmack. Erhitzt man das stark endothermische Kaliumchlorat, so schmilzt es bei 334°; bei 352° tritt unter Abgabe von Wärme Zersetzung in Sauerstoff, Chlorkalium und Kaliumperchlorat: $KClO^4$, ein:

$$2KClO^3 = KCl + KClO^4 + 2O.$$

Steigert man die Temperatur noch weiter, so zerfällt schließlich das zunächst gebildete Kaliumperchlorat vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff:

$$KClO^4 = KCl + 4O.$$

Mischt man das Kaliumchlorat mit Mangansuperoxyd oder anderen Katalysatoren, wie Kupferoxyd oder Bleisuperoxyd, so entwickelt es schon bei 260 bis 270° Sauerstoff. Besonders heftig, fast explosionsartig, wirkt unter diesen Bedingungen das Eisenoxyd. Durch diese leichte und vollständige Abgabe des Sauerstoffs wirkt das Kaliumchlorat als eines der energischsten Oxydationsmittel. Mit Schwefel, Schwefelantimon, Kohle, Zucker und anderen brennbaren Stoffen gemischt, zersetzt sich das Kaliumchlorat schon durch Reiben und Schlagen unter heftiger Explosion. Bei dem Mischen derartiger Substanzen ist daher die größte Vorsicht anzuwenden, um nicht bei dem Zerreiben durch Druck eine Entzündung zu bewirken. Sind solche Stoffe miteinander zu mischen, so pulverisiere man jeden für sich, das Kaliumchlorat nötigenfalls nach dem Befeuchten mit wenig Alkohol, und menge dann dieselben auf einem Bogen Papier mittels eines Kartenblattes.

Mit Salzsäure zersetzt sich das Kaliumchlorat sowohl in fester Gestalt, als auch in Lösung. Es tritt dabei eine Gelbfärbung ein, bedingt durch eine Entwickelung von Chlor und Unterchlorsäureanhydrid: ClO^2, ein Gemisch, welches man früher mit dem Namen Euchlorine bezeichnete. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Salz mit großer Heftigkeit unter Entwickelung von gelbbraunen

Dämpfen des Unterchlorsäureanhydrids: ClO^2. Wegen der explosiven Eigenschaften des Unterchlorsäureanhydrids ist diese Operation jedoch mit großer Vorsicht vorzunehmen. Trägt man ein winziges Kriställchen Kaliumchlorat in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein, so löst es sich mit rotbrauner Farbe auf: Erkennung des Kaliumchlorats —. Mischt man das Kaliumchlorat vorsichtig mit der doppelten Menge Zucker, so verpufft das Gemenge schon durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure, und zwar unter glänzender Feuererscheinung. Silbernitrat- und Bleiacetatlösung wirken nicht auf Kaliumchlorat (vgl. S. 237) ein; erst nachdem letzteres durch schwaches Glühen in Chlorkalium übergeführt ist, findet Bildung von Chlorsilber, bzw. Chlorblei statt.

Das spezifische Gewicht der wässerigen Lösung des Kaliumchlorats beträgt nach Kremers bei 19,5°:

Proz. $KClO^3$:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spezif. Gew.:	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumchlorats ergibt sich zunächst durch das Äußere (s. oben), die klare Löslichkeit in Wasser und die neutrale Reaktion dieser Lösung. Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde durch Zusatz von Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt — Chlorkalium. Ebensowenig werde die wässerige Lösung des Kaliumchlorats (1 : 20) durch Kaliumoxalatlösung: Calciumverbindungen —, durch Schwefelwasserstoffwasser, sowie durch Schwefelammonium: Metalle, besonders Blei — irgendwie verändert.

Natriumchlorat. Eine Beimengung von Natriumchlorat macht sich durch die leichtere Löslichkeit des Salzes in Wasser und durch die intensiv gelbe Farbe, welche es der nicht leuchtenden Flamme beim Einbringen mittels eines Platindrahtes erteilt, bemerkbar.

Kaliumnitrat. Eine Beimengung größerer Mengen von Salpeter macht sich in dem kristallisierten Salz schon durch die abweichende Kristallform bemerkbar; in den pulverförmigen Präparaten läßt sich dasselbe in der Weise erkennen, daß man 1 g Kaliumchlorat mit 5 ccm Natronlauge von 15 Proz., 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenfeile erwärmt: es trete kein Geruch nach Ammoniak auf.

Anwendung. Das Kaliumchlorat findet, außer zu medizinischen Zwecken, besonders ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei, der Fabrikation von Zündrequisiten, von Anilinschwarz, sowie in der Zeugdruckerei.

Zum Nachweis, bezüglich zur annähernd quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn, versetze man 10 bis 20 ccm davon mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volum rauchender Salzsäure, leite zur Entfernung der Luft 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit, füge etwas jodsäurefreies Jodkalium zu und erhitze dann das Gemisch in einer mit Glasstopfen dicht verschlossenen Flasche 15 bis 20 Minuten lang im Wasserbade auf 50 bis 60°. Nach dem Erkalten ist das durch das Kaliumchlorat ausgeschiedene Jod sofort, nach Verdünnung mit Wasser, durch Titration mit $\frac{1}{10}$- bezüglich $\frac{1}{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen (vgl. S. 244 und 287):

$$KClO^3 + 6KJ + 6HCl = 7KCl + 6J + 3H^2O.$$
$$(122,6) \qquad\qquad (762)$$

6 At. ausgeschiedenen Jods = 762 Gew.-Tle. entsprechen 1 Mol. = 122,6 Gew.-Tln. Kaliumchlorat.

Kaliumchloratarme Harne sind vor der Ausführung obiger quantitativen Bestimmung zunächst durch Eindampfen zu konzentrieren. Konsistentere Untersuchungsobjekte sind behufs Nachweis von Kaliumchlorat mit Wasser zu extrahieren oder mit Wasser der Dialyse zu unterwerfen, die Auszüge einzuengen und nach der Klärung oder Entfärbung in obiger Weise zu behandeln. Unter Umständen ist es zweckmäßig, die eingedampften, kaliumchlorathaltigen Auszüge mit starker Salzsäure der Destillation zu unterwerfen und das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung einzuleiten.

Die quantitative Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man in einer Probe desselben (10 ccm) die Menge der vorhandenen Chloride durch Titration mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung nach Volhard ermittelt: I. (s. unter Silber), und die gleiche Bestimmungsmethode dann auf eine zweite Probe anwendet, nachdem in derselben das Kaliumchlorat durch Reduktion mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub in Chlorkalium übergeführt ist: II. Diese Überführung des Kaliumchlorats in Chlorkalium bzw. Chlorsilber (II.) kann nach B. Grützner leicht auch in der Weise realisiert werden, daß man die kaliumchlorathaltige Flüssigkeit mit Formaldehyd, Salpetersäure und Silbernitrat $^1/_2$ Stunde lang in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche im Wasserbade erhitzt (auf 0,5 g $KClO^3$, 5 ccm offizineller Formaldehyd, 5 ccm offizinelle Salpetersäure und 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung). Das unveränderte Silbernitrat kann in letzterem Falle, nach dem Erkalten der Mischung, direkt durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung ermittelt (s. unter Silber), und hieraus, unter Berücksichtigung des überhaupt angewendeten $AgNO^3$, die Menge des gebildeten AgCl, bzw. die des Gesamtchlors berechnet werden. Aus der Differenz dieser beiden Chlorbestimmungen: II. und I., läßt sich dann unmittelbar die Menge des vorhanden gewesenen Kaliumchlorats berechnen (Differenz-Cl: $KClO^3$).

Das Kaliumchlorat läßt sich nach M. Scholtz auch in KCl verwandeln, wenn die Lösung desselben (0,2 bis 0,3 g) in etwa 100 ccm Wasser mit 10 ccm Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. und 10 ccm Natriumnitritlösung von 10 Proz. 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt.

Natriumchlorat: $NaClO^3$. Obschon das Natriumchlorat sich entsprechend dem Kaliumchlorat beim Einleiten von Chlor in heiße Natronlauge bildet, so läßt es sich doch nicht von dem gleichzeitig erzeugten Chlornatrium trennen, da beide Salze sich nur wenig in ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden. Im kleinen erhält man dasselbe am leichtesten durch Wechselwirkung von saurem Natriumtartrat: $C^4H^5NaO^6$, und Kaliumchlorat:

$$C^4H^5NaO^6 + KClO^3 = C^4H^5KO^6 + NaClO^3.$$

Zu diesem Behufe versetzt man eine konzentrierte Lösung von $19^1/_2$ Tln. Weinsäure mit einer Lösung von $18^1/_3$ Tln. kristallisierten Natriumcarbonats in gleich viel heißem Wasser. Die so erzielte Lösung von saurem Natriumtartrat wird heiß mit einer heiß gesättigten Lösung von 16 Tln. Kaliumchlorat in 50 bis 60 Tln. Wasser versetzt und alsdann das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich hierbei die Hauptmenge des gebildeten sauren Kaliumtartrats ab, während die Flüssigkeit das leicht lösliche Natriumchlorat enthält. Man dampft dieselbe zur Trockne ein, löst den Rückstand

in möglichst wenig Wasser und bringt dann die Flüssigkeit zur Kristallisation (Wittstein).

Technisch wird das Natriumchlorat durch Wechselwirkung von Calciumchlorat (der möglichst von Chlorcalcium befreiten Lauge, welche durch Einwirkung von Chlor auf heiße Kalkmilch resultiert, vgl. S. 586) mit Natriumsulfat bereitet.

Das Natriumchlorat bildet farblose Kristalle des regulären Systems — Würfel mit Tetraeder- und Dodekaederflächen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. (100 Tle. Wasser lösen bei 20° C 99 Tle., bei 100° 232,6 Tle. $NaClO^3$.) Auch von heißem Alkohol wird dasselbe gelöst. Das Natriumchlorat findet in der Zeugdruckerei und der Anilinschwarzfabrikation an Stelle von Kaliumchlorat Verwendung.

Ammoniumchlorat: $NH^4.ClO^3$. Wird wie das Natriumsalz bereitet. Farblose Prismen, die sich beim Aufbewahren unter Explosion zersetzen.

Lithiumchlorat: $LiClO^3 + \frac{1}{2}H^2O$; durch Neutralisation von Chlorsäure mit Lithiumcarbonat bereitet, bildet eine strahlig-kristallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Kaliumperchlorat (überchlorsaures Kalium): $KClO^4$. Dieses an Stelle des Kaliumchlorats mannigfach angewendete Salz wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumchlorats, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und schwer schmelzbar wird (Serullas 1815). Durch Ausziehen mit kaltem Wasser oder durch Umkristallisieren aus heißem Wasser läßt sich dann das Kaliumperchlorat leicht von beigemengtem Chlorkalium befreien.

Das Kaliumperchlorat kristallisiert in wasserfreien, rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser nur wenig, etwa 1 : 65, in kochendem Wasser reichlich, etwa 1 : 5, löslich sind. Salzsäure ist ohne Einwirkung auf Kaliumperchlorat. Konzentrierte Schwefelsäure färbt dasselbe nicht (Unterschied vom Kaliumchlorat). Bei ungefähr 400° zerfällt das Salz in Sauerstoff und Chlorkalium. Das Vermischen desselben mit brennbaren Stoffen ist weniger gefährlich als das mit Kaliumchlorat.

Natriumperchlorat: $NaClO^4$, ist ein zerfließliches, auch in Alkohol lösliches Salz.

3. Bromsaure Salze, Bromate.

Die Bildungsweise der Bromate entspricht denen der Chlorate.

Kaliumbromat: $KBrO^3$.

Syn.: *Kalium bromicum, Kali bromicum.*

Darstellung. Das Kaliumbromat, welches zur maßanalytischen Bestimmung des Phenols Verwendung findet, kann als Nebenprodukt gewonnen werden bei der Darstellung des Bromkaliums durch Einwirkung von Brom auf heiße Kalilauge (s. S. 548). Das beim Erkalten der etwas eingedampften Lösung ausgeschiedene Salz ist durch Umkristallisieren aus der $2\frac{1}{2}$fachen Menge heißen Wassers zu reinigen. Größer ist die Ausbeute an Kaliumbromat, wenn das Einwirkungsprodukt von Brom auf heiße Kalilauge zur Trockne verdampft und der Rückstand (*R*) nach dem Zerreiben mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge kalten Wassers extrahiert wird. Das restierende Kaliumbromat ist nach dem Abtropfen und Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser durch Umkristallisation zu reinigen. Die Mutterlaugen, sowie der wässerige Auszug des Ausgangsmaterials (*R*) sind auf Bromkalium zu verarbeiten (s. S. 548.)



Das Kaliumbromat resultiert ferner beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Lösung von 1 Mol. Bromkalium und etwas weniger als 6 Mol. Kalihydrat (Stas):

$$KBr + 6\,KOH + 6\,Cl = KBrO^3 + 6\,KCl + 3\,H^2O.$$

Nach Verjagung des durch sekundäre Prozesse gebildeten freien Broms und Chlorbroms durch Erwärmen lasse man erkalten und kristallisiere das ausgeschiedene Bromat, dessen Menge durch Zusatz von etwas Alkohol zu der Mutterlauge vermehrt werden kann, aus heißem Wasser um.

Eigenschaften. Das Kaliumbromat bildet farblose, tafelförmige oder würfelähnliche, in Wasser von 15° C im Verhältnis von 1:15, bei 100° C von 1:2 lösliche hexagonale Kristalle, welche sich beim Erhitzen über 350° C unter stürmischer Abgabe von Sauerstoff in Bromkalium verwandeln. Die wässerige Lösung enthält die Ionen $[BrO^3]'$. Durch Chlor wird das Kaliumbromat nur wenig zersetzt. Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure zersetzen es unter Bromentwickelung, Salzsäure unter Entwickelung von Chlor bzw. von Brom (s. unten). Bei Gegenwart von Bromkalium scheiden auch verdünnte Mineralsäuren Brom aus dem Kaliumbromat ab (s. S. 550). Silbernitrat scheidet weißes, in Salpetersäure sehr schwer lösliches Silberbromat ab: Unterschied von Kaliumchlorat. Schwefelwasserstoff führt das Kaliumbromat, unter Abscheidung von Schwefel, in Bromkalium über.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumbromats wird am geeignetsten auf maßanalytischem Wege konstatiert. Zu diesem Zwecke wäge man etwa 0,1 g des zuvor bei 100° getrockneten Präparates genau ab, löse diese Salzmenge im Verein mit 2,0 g Jodkalium in einem Erlenmeyerschen Kolben (siehe S. 153) in 15 ccm Wasser und füge 15 ccm Salzsäure von 25 Proz. zu. Nach einiger Zeit werde das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. S. 244).

Nach den Gleichungen:

$$\underset{(167,1)}{KBrO^3} + 6\,HCl = KBr + 3\,H^2O + \underset{(213)}{6\,Cl}$$

$$\underset{(213)}{6\,Cl} + 6\,KJ = 6\,KCl + \underset{(762)}{6\,J}$$

entsprechen 167,1 Tle. $KBrO^3$ 762 Tln. Jod oder 0,002785 g $KBrO^3$ 0,0127 g Jod. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung ebenfalls 0,0127 g Jod entspricht, so ist die Zahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung nur mit 0,002785 zu multiplizieren, um die Menge von Kaliumbromat zu finden, welche in der angewendeten Probe enthalten war.

Die sonstige Reinheit des Kaliumbromats ist nach Überführung desselben in Bromkalium (durch vorsichtiges schwaches Glühen) in der unter *Kalium bromatum* erörterten Weise zu konstatieren.

Natriumbromat: $NaBrO^3$, bildet farblose, dem Kaliumbromat ähnliche Kristalle, die sich in Wasser leicht (1:3) lösen.

4. Jodsaure Salze, Jodate.

Kaliumjodat: KJO^3. Kann leicht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Jodkaliums (s. S. 558) gewonnen werden. Zu diesem Zwecke dampft man das Einwirkungsprodukt von Jod auf heiße Kalilauge zur Trockne ein, extrahiert den zerriebenen Rückstand mit der zehnfachen Menge Alkohol von 90 Proz., wäscht das restierende Kaliumjodat mit Alkohol aus und kristallisiert es aus der vierfachen Menge siedenden Wassers um. Die

alkoholischen Auszüge sind nach dem Abdestillieren des Alkohols im Verein mit den Mutterlaugen auf Jodkalium zu verarbeiten.

Auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf wässerige Jodkaliumlösung oder durch Verreiben von Kaliumpermanganat mit Jod und Wasser läßt sich das Kaliumjodat gewinnen:

$$KJ + 2\,KMnO^4 + H^2O = KJO^3 + 2KOH + 2\,MnO^2.$$

Um auf diese Weise Kaliumjodat zu bereiten, versetzt man eine Lösung von 20 g Jodkalium in wenig Wasser mit einer heißen Auflösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser, erwärmt die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade, entfärbt dieselbe hierauf durch Zusatz von wenig Alkohol und dampft alsdann das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf etwa 50 ccm ein. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle sind mit Alkohol zu waschen (M. Gröger). Durch Einwirkung von Chlorjod auf Kaliumchlorat läßt sich Kaliumjodat ebenfalls darstellen:

$$ClJ + KClO^3 = KJO^3 + 2\,Cl.$$

Zu letzterem Zwecke leitet man zu 10 Tln. fein zerriebenen, unter Wasser befindlichen Jods so lange Chlor, bis ersteres gelöst ist, fügt dann 9,6 Tle. Kaliumchlorat zu und erwärmt bis zur Verjagung des Chlors (Henry).

Das Kaliumjodat bildet farblose, würfelförmige, glänzende Kristalle, welche sich bei 14° C in 13 Tln., bei 100° C in 3 Tln. Wasser lösen.

Das Kaliumjodat ist weit beständiger als das Kaliumbromat und Kaliumchlorat. Es schmilzt erst bei 560° C. Hierbei entsteht kein Kaliumperjodat: KJO^4, sondern Jodkalium und Sauerstoff. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Abscheidung von Jod; mit Salzsäure erwärmt, entwickelt sich Chlor. Bei Gegenwart von Jodkalium wird dagegen Kaliumjodat durch verdünnte anorganische und organische Säuren unter Abscheidung von Jod zersetzt (siehe S. 292 und 560). Durch Erwärmen mit Eisenpulver wird es, ebenso wie auch durch andere Reduktionsmittel, allmählich zu Jodkalium reduziert. Das Kaliumjodat verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Jodsäure zu übersauren Salzen.

Kaliumbijodat: $KJO^3 + HJO^3$, entsteht beim Vermischen einer heiß gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumjodat mit einer äquivalenten Menge Jodsäure. Farblose, blätterige Kristalle, deren Form je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist; mit saurer Reaktion löslich in 75 Tln. Wasser von 15°. Wird zur Einstellung der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verwendet (s. S. 597).

Natriumjodat: $NaJO^3$, kristallisiert mit wechselnden Mengen von Kristallwasser. Es löst sich in etwa 14 Tln. kalten Wassers.

5. Unterschwefligsaure Salze, Thiosulfate.

Die Thiosulfate entstehen bei der Einwirkung von Schwefel auf die kochende Lösung neutraler Sulfite, sowie beim Kochen oder Schmelzen der Hydroxyde oder Carbonate der Alkalimetalle mit Schwefel, vgl. S. 189 und *Kalium sulfuratum*. Vgl. auch S. 593. Die wässerige Lösung enthält die zweiwertigen Anionen $[S^2O^3]''$.

Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3 + 1^1/_2\,H^2O$. Das Salz wird entsprechend dem Natriumsalze bereitet. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Rhombenoktaeder.

Natriumthiosulfat[1]: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$.

Molekulargewicht: 248 *(246,46 H = 1; 248,3 O = 16).*

(In 100 Tln., Na: 18,57, S: 25,82, O: 19,33, H^2O: 36,28 oder Na^2O: 25,01, S^2O^2: 38,71, H^2O: 36,28.)

Syn.: *Natrum subsulfurosum, Natrium subsulfurosum, Natrum hyposulfurosum, Natrium thiosulfuricum,* dithionigsaures Natrium, Natriumhyposulfit, thioschwefelsaures Natrium, unterschwefligsaures Natrium, Antichlor.

Geschichtliches. Das Natriumthiosulfat, welches in sehr geringer Menge in einigen natürlichen Schwefelwässern der Pyrenäen vorkommt, ist von Chaussier und von Vauquelin 1799 entdeckt worden.

Darstellung. Das Natriumthiosulfat wird bereitet, indem man neutrales Natriumsulfit in wässeriger Lösung mit gepulvertem Stangenschwefel kocht, die Lösung filtriert und dann zur Kristallisation eindampft (Vauquelin):

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na^2SO^3} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Natriumthiosulfat.}}{Na^2S^2O^3}$$

Ein sehr geeignetes Material zur fabrikmäßigen Gewinnung dieses Salzes ist der Rückstand der Sodafabrikation nach dem Leblancschen Verfahren (siehe dort), welcher Schwefelcalcium und Calciumoxyd, bezüglich Calciumoxysulfid — Basisch-Schwefelcalcium — enthält. Man läßt diese Sodarückstände im feuchten Zustande längere Zeit an der Luft liegen, laugt das durch Oxydation gebildete Calciumthiosulfat und Calciumpolysulfid aus und zersetzt ersteres mit einer berechneten Menge Natriumsulfat, oder man leitet in diese Lauge zuvor noch Schwefligsäureanhydrid ein, um die Menge des Calciumthiosulfats möglichst zu erhöhen, und setzt selbiges erst dann mit Natriumsulfat um zu Calciumsulfat (Gips), das sich ausscheidet, und zu Natriumthiosulfat, welches aus der Lösung durch Kristallisation gewonnen werden kann (Schaffner, Knop):

a) $2CaS + 2H^2O = Ca(SH)^2 + Ca(OH)^2$,

b) $2Ca(SH)^2 + 5O = CaS^2O^3 + CaS^2 + 2H^2O$,

c) $CaS^2 + Ca(OH)^2 + 2SO^2 + O = 2CaS^2O^3 + H^2O$,

d) $CaS^2O^3 + Na^2SO^4 = Na^2S^2O^3 + CaSO^4$.

Natriumthiosulfat entsteht auch beim Einleiten von SO^2 in Natriumsulfidlösung: $3SO^2 + 2Na^2S = 2Na^2S^2O^3 + S$,

und beim Eintragen von Jod in Natriumsulfid- und Natriumsulfitlösung:

$$2J + Na^2S + Na^2SO^3 = Na^2S^2O^3 + 2NaJ.$$

Eigenschaften. Das Natriumthiosulfat bildet große, farblose, monokline Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Salzes beträgt 1,736 bei 10°. Bei 19,5° erfordert das Natriumthiosulfat etwas mehr als die Hälfte Wasser zur Lösung. Die wässerige Auflösung besitzt gegen Lackmus, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn schwach alkalische Reaktion. Bei längerer Aufbewahrung erleidet das in viel Wasser gelöste Natriumthiosulfat eine Zersetzung in Schwefel und Natriumsulfit: $Na^2S^2O^3 = Na^2SO^3 + S$.

[1] Die Bezeichnung Natriumthiosulfat findet in dem Umstande eine Erklärung, daß man dieses Salz auffassen kann als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist: Na^2SO^4 Na^2SO^3S oder $Na^2S^2O^3$.

...rt geht bei Luftzutritt allmählich in Natriumsulfat über:

$$Na^2SO^3 + O = Na^2SO^4.$$

...Luft verliert das Natriumthiosulfat erst bei 33° einen ...stallwassers. Bei 100° kann das verwitterte Salz ohne ...g vollständig entwässert werden.

...tzt man das unverwitterte Natriumthiosulfat, so schmilzt es ... gegen 50° in seinem Kristallwasser, wird dann bei 100° ...i und zersetzt sich schließlich bei höherer Temperatur in ...sulfat: Na^2SO^4, und Fünffach-Schwefelnatrium: Na^2S^5,

$$4\,Na^2S^2O^3 = 3\,Na^2SO^4 + Na^2S^5.$$

...dünnte Säuren zerlegen das Natriumthiosulfat unter Bildung ...oschwefelsäure: $H^2S^2O^3$, welche jedoch alsbald unter Entwicke...n Schwefligsäureanhydrid und Abscheidung von Schwefel zerfällt:

$$Na^2S^2O^3 + 2\,HCl = H^2S^2O^3 + 2\,NaCl,$$
$$H^2S^2O^3 = SO^2 + S + H^2O.$$

...tere Zersetzung tritt um so schneller ein, je konzentrierter die ...thiosulfatlösung und die zugesetzte Säure ist, und umgekehrt. ...e und arsenige Säure zersetzen Natriumthiosulfatlösung nicht. ...t man der Natriumthiosulfatlösung eine geringe Menge Kalium...ung zu, so wird obige Zersetzung durch Mineralsäuren mehr ... verhindert. Die Flüssigkeit bleibt unter Umständen lange ... und riecht nicht nach Schwefligsäureanhydrid, sondern nur schwach nach Schwefelwasserstoff.

Freies Chlor wird von dem Natriumthiosulfat gebunden; dieser Eigenschaft verdankt das Salz seine Anwendung zur Entziehung der letzten Anteile von Chlor aus Stoffen, welche damit gebleicht worden sind — Antichlor. Die Bindung des freien Chlors beruht im wesentlichen auf nachstehenden beiden Gleichungen:

a) $$\underset{\text{Natriumthiosulfat}}{Na^2S^2O^3} + \underset{\text{Chlor}}{8\,Cl} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H^2O} = \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{2\,NaHSO^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff,}}{8\,HCl}$$

b) $$\underset{\text{Natriumthiosulfat}}{2\,Na^2S^2O^3} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Natriumtetrathionat}}{Na^2S^4O^6} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl}$$

Brom ruft dieselben Veränderungen wie das Chlor hervor.

Jod wird von dem Natriumthiosulfat reichlich gelöst, und tritt erst dann eine Gelbfärbung von freiem Jod ein, wenn die eingetragene Jodmenge 254 Tle. auf 496 Tle. Salz übersteigt:

$$\underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\(496)}}{2\,(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)} + \underset{\substack{\text{Jod}\\(254)}}{J^2} = \underset{\substack{\text{Jod-}\\\text{natrium}}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{tetrathionat}}}{Na^2S^4O^6} + \underset{\text{Wasser.}}{10\,H^2O.}$$

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Natriumthiosulfats zur maßanalytischen Bestimmung des freien Jods (s. dort).

Die Halogenverbindungen des Silbers sind in der Lösung des Natriumthiosulfats reichlich löslich:

$$\underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{Na^2S^2O^3} = \underset{\text{Silber-Natriumthiosulfat}}{NaAgS^2O^3} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl}$$

Auf dieser Eigenschaft basiert die Anwendung des Salzes in der Photographie, zur Entfernung von Jodsilber: Fixiersalz, sowie die Verwendung desselben in der Technik zum Ausziehen von Chlorsilber aus Silbererzen.

Kaliumpermanganatlösung wird durch Natriumthiosulfatlösung entfärbt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung von Natriumsulfat. Kaliumdichromatlösung wird durch Natriumthiosulfat langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in Kaliumchromat übergeführt; gleichzeitig scheiden sich braune Flocken $[Cr(OH)^2?]$ aus. Fügt man wenig Kupfersulfatlösung zu einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung, so resultiert eine vollständig farblose, eine Doppelverbindung von Natrium- und Kupferthiosulfat enthaltende Lösung. Bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat nimmt die Mischung eine intensiv grüne Färbung an und scheidet dann allmählich einen gelben, kristallinischen Niederschlag von Kupferoxydulthiosulfat: $Cu^2S^2O^3$, bezüglich einer Doppelverbindung desselben mit Natriumthiosulfat, aus.

Eisenoxydulsalze sind ohne Einwirkung auf Natriumthiosulfatlösung. Eisenoxydsalze rufen dagegen zunächst eine violette Färbung von gebildetem Ferrithiosulfat: $Fe^2(S^2O^3)^3$, hervor, die jedoch nach wenigen Minuten wieder vollständig verschwindet, da durch weitere Zersetzung farbloses Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, und Ferrotetrathionat: FeS^4O^6, entstehen:

$$2\,Fe^2Cl^6 + 6\,Na^2S^2O^3 = 12\,NaCl + 2\,Fe^2(S^2O^3)^3$$
$$2\,Fe^2(S^2O^3)^3 = 2\,FeS^2O^3 + 2\,FeS^4O^6.$$

Über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Metallsalze siehe auch S. 225, gegen Antimontrichlorid S. 436.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergibt sich zunächst durch das Äußere desselben, sowie durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser zu einer gegen Lackmus nur sehr schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit; auf Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung werde die wässerige Lösung (1 : 20) dagegen nicht gerötet.

Bleioxydkaliumlösung (Bleiacetatlösung, mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des zunächst entstandenen Niederschlages versetzt) verursache keine Gelb- oder Braunfärbung: Schwefelnatrium.

Die wässerige Natriumthiosulfatlösung (1 : 50) werde weder durch Chlorbaryum-, noch durch Kaliumoxalatlösung getrübt. Mit Jodlösung bis zur bleibenden schwach gelblichen Färbung versetzt, zeige die Natriumthiosulfatlösung (1 : 20) keine saure Reaktion: Natriumsulfit:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{2\,Na^2SO^3} + \underset{\text{Jod}}{4\,J} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{2\,Na^2SO^4} + \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{4\,HJ}$$

Zur Prüfung auf Chlornatrium erwärme man 10 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) mit 2 ccm Salpetersäure bis zur vollständigen Verjagung der schwefligen Säure und prüfe alsdann die filtrierte Flüssigkeit mit Silbernitrat.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Als $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung dient zu maßanalytischen Zwecken eine wässerige Lösung von 24,8 g Natriumthiosulfat: $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$, zu 1000 ccm.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung.

rs ellung obiger Lösung wäge man genau 24,8 g zerriebenen, ßpapier gepreßten, chemisch reinen, lufttrockenen Natriumthio- bringe diese Salzmenge vorsichtig in einen Literkolben, löse sie ccm Wasser und fülle diese Lösung mit Wasser genau bis zur

ige Normallösung von Zeit zu Zeit auf ihren richtigen Gehalt den muß, so ist es praktischer, dieselbe von Haus aus gegen die ustellen, welche ihrer absoluten Haltbarkeit wegen am geeignet- controlle Verwendung findet. Es ist dies eine Lösung von 4,91 g ierten, reinen, bei 100° getrockneten Kaliumdichromats zu Soll die $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Zugrundelegung mdichromatlösung hergestellt werden, so löse man etwa 25,5 g umthiosulfats zu 1000 ccm auf und normiere diese Lösung dann er Weise (Volhard):

ne Kochflasche (s. S. 153) bringe man mittels einer Pipette 10 ccm aliumdichromatlösung, füge etwa 1 g reinen Jodkaliums und hierauf ubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu, lasse die Mischung ssen einige Minuten stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit astellenden Natriumthiosulfatlösung:

$$O^7 + 6KJ + 7H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 7H^2O + 6J$$

hrom. — Jodkalium — Chromisulfat — Kaliumsulfat — Jod (762) 12,7

$$S^2O^3 + 5H^2O) + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ + 10H^2O$$

ımthiosulfat (496) 24,8 — Jod (254) 12,7 — Natriumtetrathionat — Jodnatrium — Wasser.

Nach vorstehenden Gleichungen machen 4,91 g $K^2Cr^2O^7$ = 1000 ccm obiger Kaliumdichromatlösung 12,7 g Jod frei, die ihrerseits wieder durch 24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) = 1000 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebunden werden. Wäre die einzustellende Natriumthiosulfatlösung $^1/_{10}$-normal, so würden obige 10 ccm Kaliumdichromatlösung genau 10 ccm davon zur Bindung des ausgeschiedenen Jods erfordern. Ist die Natriumthiosulfatlösung dagegen etwas stärker, wie es bei Anwendung von 25,5 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) zu 1000 ccm wohl der Fall sein wird, so wird etwas weniger als 10 ccm davon zur Bindung jener Jodmenge gebraucht werden.

Angenommen, die durch obige 10 ccm Kaliumdichromatlösung ausgeschiedene Jodmenge habe zur Bindung nur 9,8 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würde dieselbe noch derartig mit Wasser zu verdünnen sein, daß zu je 9,8 ccm derselben noch 0,2 ccm Wasser oder zu 980 ccm noch 20 ccm Wasser zugefügt werden. Hierauf würde zur Kontrolle die Einstellung zu wiederholen sein.

Bei der Titration des unter obigen Bedingungen ausgeschiedenen Jods lasse man zunächst Natriumthiosulfatlösung bis zur blaßgelben Färbung zufließen, setze dann der Mischung etwa 100 ccm Wasser und etwas verdünnte Stärkelösung[1]) zu und füge schließlich tropfenweise noch so viel

---

[1]) Zur Erkennung der scharfen Endreaktion bedient man sich eines etwa 1:500 bereiteten filtrierten Stärkekleisters oder einer Stärkelösung, die durch Schütteln eines Stückchens weißer Oblate mit heißem Wasser und darauf folgendes Filtrieren bereitet ist. Auch *Liquor amyli volumetr.* (s. Chlorzink), sowie eine verdünnte, wässerige Lösung von Amylogen (lösliche Stärke, s. II. organ. Teil) können zu diesem Zwecke vorteilhafte Verwendung finden.

von der Natriumthiosulfatlösung zu, bis die blaue Färbung der gebildeten Jodstärke eben verschwindet und an deren Stelle die ganz blaß-grünliche Färbung des entstandenen Chromoxydsalzes auftritt. Diese Endreaktion ist ohne jede Schwierigkeit scharf zu beobachten, wenn man obige Mischung vor dem Zusatz der Stärkelösung noch mit 100 ccm Wasser verdünnt.

Die $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung werde in vollständig gefüllten, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und von Zeit zu Zeit nach obigen Angaben auf die Richtigkeit des Titers geprüft.

Einstellung der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung gegen Kaliumbijodat (C. Than). 3,251 g reinen [1]), bei 100° getrockneten Kaliumbijodats: $KJO^3 + HJO^3$, werden zu 1000 ccm in Wasser gelöst. Von dieser Lösung bringe man 10 ccm in eine Lösung von 1 g Jodkalium in wenig Wasser, die mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, lasse die Mischung einige Minuten lang verschlossen stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung unter schließlicher Anwendung von Stärkelösung als Indikator. Da nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{(390,1)\\3,251}}{[KJO^3 + HJO^3]} + 10\,KJ + 6\,H^2SO^4 = 5\,K^2SO^4 + KHSO^4 + 6\,H^2O + \underset{\substack{[1524]\\12,7}}{12\,J}$$

3,251 g Kaliumbijodat, ebenso wie 4,91 g $K^2Cr^2O^7$ 12,7 g Jod frei machen, so würden unter obigen Bedingungen ebenfalls genau 10 ccm Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods erforderlich sein, wenn letztere Lösung $^1/_{10}$-normal wäre (s. oben).

Natriumtetrathionat: $Na^2S^4O^6$, läßt sich gewinnen durch Zusammenreiben von 5 Tln. Natriumthiosulfat, 2,6 Tln. Jod und sehr wenig Wasser, Verdünnen dieser Mischung mit Alkohol und Auswaschen des kristallinisch ausgeschiedenen Tetrathionats mit Alkohol bis zur vollständigen Entfernung des gleichzeitig gebildeten Jodnatriums (vgl. S. 594). Aus wenig Wasser von 40° C kann schließlich der abgepreßte Niederschlag bei Abschluß der Luft umkristallisiert werden.

Ammoniumthiosulfat: $(NH^4)^2S^2O^3$. Farblose, zerfließliche Tafeln, erhalten durch Fällung von Calciumthiosulfat mit Ammoniumcarbonat.

6. Schwefligsaure Salze, Sulfite.

$KHSO^3$	$NaHSO^3$	NH^4HSO^3 [2])
Saures Kaliumsulfit	Saures Natriumsulfit	Saures Ammoniumsulfit
$K^2SO^3 + 2\,H^2O$	$Na^2SO^3 + 7\,H^2O$	$(NH^4)^2SO^3 + H^2O$
Neutrales Kaliumsulfit	Neutrales Natriumsulfit	Neutral. Ammoniumsulfit.

Die sauren Sulfite der Alkalimetalle werden erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die konzentrierte, kalte Lösung der kohlensauren Salze, bis dieselbe stark nach schwefliger Säure riecht:

$$M^2CO^3 + 2\,SO^2 + H^2O = 2\,MHSO^3 + CO^2.$$

Fügt man zu den Lösungen dieser so bereiteten sauren Salze noch so viel kohlensaures Salz hinzu, bis die Lösung nach dem Austreiben der

---

[1]) Das Kaliumbijodat ist vor der Verwendung als jodometrisches Urmaß erst durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, welche gegen Kaliumdichromat genau eingestellt ist, unter obigen Bedingungen auf seine Reinheit zu prüfen. Die Kaliumbijodatlösung ist sehr haltbar.

[2]) Nur in Lösung bekannt.

Kohlensäure neutrale oder schwach alkalische Reaktion angenommen hat, so erhält man durch Eindampfen bei mäßiger Wärme oder über Schwefelsäure die neutralen Verbindungen ($M = K$, Na, NH^4):

$$2\,MHSO^3 + M^2CO^3 = 2\,M^2SO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Die sauren Sulfite, welche in Lösung die Ionen $HSO^{3\prime}$ enthalten, zersetzen sich leicht unter Abgabe von Schwefligsäureanhydrid; die neutralen Sulfite zeigen infolge einer hydrolytischen Spaltung:

$$Na^{\cdot}Na^{\cdot}[SO^3]'' + H^2O = Na^{\cdot}[HSO^3]' + Na^{\cdot}OH'$$

alkalische Reaktion. An der Luft gehen die Sulfite allmählich in Sulfate über. Eisenchlorid färbt die Lösung der neutralen Sulfite rot.

Saures Kaliumsulfit: $KHSO^3$, und neutrales Kaliumsulfit: $K^2SO^3 + 2\,H^2O$, bilden zerfließliche Kristalle.

Saures Natriumsulfit: $NaHSO^3$, scheidet sich als weiße, kristallinische Masse aus. Neutrales Natriumsulfit: $Na^2SO^3 + 7\,H^2O$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Beim Erhitzen der kalt gesättigten, wässerigen Lösung scheidet es sich wasserfrei als kristallinisches Pulver aus. Neutrales Ammoniumsulfit: $(NH^4)^2SO^3 + H^2O$, bildet weiße, monokline Kristalle.

Von diesen Salzen findet das saure Natriumsulfit als Konservierungsmittel (Präservesalz), das neutrale Natriumsulfit als *Natrum sulfurosum* zur Beseitigung der letzten Reste des Chlors in den damit gebleichten Stoffen, sowie auch wegen seiner antiseptischen Eigenschaften Anwendung. Im rohen Zustande wird dasselbe durch vorsichtiges Calcinieren eines Gemenges von Natriumcarbonat und Schwefel unter Luftzutritt technisch dargestellt. Über die Bestimmung des SO^2-Gehaltes in den käuflichen Sulfiten oder deren Lösungen siehe S. 206.

Wird Schwefligsäureanhydrid in eine heiße, konzentrierte, wässerige Lösung des Alkalicarbonats bis zum Aufhören des Aufbrausens eingeleitet, so scheiden sich beim Erkalten Pyrosulfite in Kristallen aus, z. B. $K^2S^2O^5$ und $Na^2S^2O^5$.

7. Schwefelsaure Salze, Sulfate.

$KHSO^4$	$NaHSO^4 + H^2O$	$(NH^4)HSO^4$
Saures Kaliumsulfat	Saures Natriumsulfat	Saures Ammoniumsulfat
K^2SO^4	$Na^2SO^4 + 10\,H^2O$	$(NH^4)^2SO^4$
Neutrales Kaliumsulfat	Neutrales Natriumsulfat	Neutrales Ammoniumsulfat.

Die neutralen Sulfate der Alkalimetalle entstehen durch Neutralisation der Alkalicarbonate oder der Ätzalkalien mit verdünnter Schwefelsäure. Die sauren Sulfate werden gebildet bei dem Eindampfen der Lösung der neutralen Sulfate mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure, z. B.:

$$K^2CO^3 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$
$$K^2SO^4 + H^2SO^4 = 2\,KHSO^4.$$

Die neutralen Sulfate liefern in wässeriger Lösung die zweiwertigen Ionen $[SO^4]''$, die sauren Sulfate die einwertigen Ionen $[HSO^4]'$, welche zum Teil in die Ionen $H^{\cdot}$ und $[SO^4]''$ zerfallen. Die Lösungen der sauren Sulfate zeigen infolgedessen (H-Ionen) stark saure Reaktion (vgl. S. 113). Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser werden die sauren Sulfate in neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure zerlegt.

Kaliumsulfat: K^2SO^4.

Molekulargewicht: 174,2 (*173,07 H = 1; 174,35 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 44,91; S: 18,39; O: 36,70 oder K^2O: 54,08; SO^3: 45,92.)

Syn.: *Kali sulfuricum, Kalium sulfuricum, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestum Glaseri, Panacea holsatica, Arcanum holsteiniense,* schwefelsaures Kalium.

Geschichtliches. Das Kaliumsulfat scheint schon im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus gekannt zu sein. Oswald Croll bezeichnete das Salz (1608) als *Spezificum purgans Paracelsi* und als *Tartarus vitriolatus.* Glaser, der das Kaliumsulfat durch Einwirkung von Schwefel auf Salpeter bereitete, nannte dasselbe *Sal polychrestum.*

Vorkommen. Das Kaliumsulfat findet sich in kleiner Menge in vielen natürlichen Gewässern, besonders in manchen Mineralwässern und im Meerwasser. Ferner kommt es in der Asche der Landpflanzen und in kleiner Menge auch im tierischen Organismus vor. In Verbindung mit Magnesium-, bezüglich Calciumsulfat findet sich das Kaliumsulfat als Schoenit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$, Kainit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, Polyhalit: $K^2SO^4 + MgSO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$, in den Staßfurter Abraumsalzen, in Kalusz usw.

Darstellung. Das Kaliumsulfat wird selten durch Neutralisation von Kaliumcarbonat: K^2CO^3, mit verdünnter Schwefelsäure in erwärmter wässeriger Lösung bereitet:

$$\underset{(138,2)}{K^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = \underset{(174,2)}{K^2SO^4} + CO^2 + H^2O,$$

da es bei einer Reihe von chemischen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen wird. So wird es erzeugt als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Pottasche aus Chlorkalium nach dem Leblancschen Verfahren, ferner wird es als Rückstand gewonnen bei der Reinigung der Pottasche durch Ausziehen mit Wasser. Auch die Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsolen, der Kelp- und Vareclaugen liefern nicht unbeträchtliche Mengen an Kaliumsulfat. Der aus saurem Kaliumsulfat bestehende Rückstand, welcher bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kaliumnitrat erhalten wird, kann durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat in neutrales Salz verwandelt werden. Das auf die eine oder die andere Weise erzielte Produkt läßt sich leicht durch Umkristallisation aus heißem Wasser reinigen.

Um Kaliumsulfat direkt aus dem Schoenit und dem Kainit darzustellen, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Von den bezüglichen Methoden findet in Staßfurt nur noch ein Verfahren beschränkte Anwendung, welches auf der Zersetzung von festem Schoenit durch Chlorkalium basiert:

$$\underset{\text{Schoenit}}{(K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O)} + \underset{\text{Chlorkalium}}{3KCl} = 2K^2SO^4 + \underset{\text{Carnallit.}}{(MgCl^2 + KCl + 6H^2O)}$$

Die Hauptmenge des gebildeten Kaliumsulfats scheidet sich aus der geklärten Lauge als ein feiner kristallinischer Niederschlag aus, während der leicht lösliche, künstliche Carnallit in Lösung bleibt. Die Umsetzung ist jedoch keine ganz glatte, indem in der Mutterlauge immer größere Mengen von Schoenit und Kaliumsulfat verbleiben. Der hierzu erforderliche Schoenit wird aus Kainit dadurch künstlich dargestellt, daß man denselben mit

ialzlösung zum Sieden erhitzt, oder ihn durch Dampfdruck ı die erzielte Lösung nach dem Klären der Kristallisation überht).

ınschaften. Das Kaliumsulfat kristallisiert in farblosen, digen, wasserfreien, rhombischen Kristallen von bitterlich-Geschmack. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt 2,645. Bei 1074° C schmilzt das Salz und erstarrt beim Eristallinisch. Setzt man das Erhitzen längere Zeit im offenen l fort, so verflüchtigt es sich in kleiner Menge. Das Kaliumsich in 10 Tln. kalten und in 4 Tln. heißen Wassers: 100 Tle. en bei 0°: 8,45, bei 15°: 10,3, bei 100°: 26 Tle. K^2SO^4. In ıst es unlöslich.

wendung. Das Kaliumsulfat dient zu arzneilichen Zwecken, n- und Pottaschefabrikation.

ıfung. Die Reinheit des Salzes ergibt sich zunächst durch die ı, trockene Beschaffenheit der Kristalle und durch die vollkommen öslichkeit derselben in obigen Mengenverhältnissen. Die Lösung des : 20) zeige neutrale Reaktion und werde weder durch Schwefel- f oder Schwefelammonium — Metalle —, noch durch Salpetersäure le Silbernitratlösung — Chlorkalium —, noch durch Kaliumcarbonat- ›ezüglich Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz ›niak) — Calcium, Magnesiumverbindungen — verändert.
kleine Menge des Salzes mittels des Platindrahtes in die nicht Flamme gebracht, zeige eine rein violette Färbung. Eine Gelb- ----ung, welche mehr als nur ganz vorübergehend auftritt, würde auf die Anwesenheit von Natriumverbindungen hinweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaligehaltes in den Staßfurter kaliumsulfathaltigen Düngesalzen bringe man 10 g einer fein zerriebenen Durchschnittsprobe in einen 500 ccm-Kolben, löse durch Kochen in 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 350 ccm Wasser und füge der heißen Lösung tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, solange noch ein Niederschlag entsteht. Einen etwaigen geringen Überschuß von Chlorbaryum beseitige man durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke mit Wasser auf, schüttele um und filtriere durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß. Von dem Filtrat verwende man 20 ccm = 0,4 g der ursprünglichen Substanz unter Anwendung von 6 ccm reiner Platinchloridlösung (10 g Platin in 100 ccm) zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid (vgl. S. 529).

Spezifisches Gewicht wässeriger Kaliumsulfatlösung bei 15° nach Gerlach:

Proz. K^2SO^4:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spezif. Gew.:	1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,075

Saures Kaliumsulfat: $KHSO^4$.

Syn.: *Kali bisulfuricum, Kalium bisulfuricum, Kali sulfuricum acidum, Tartarus vitriolatus acidus,* Monokaliumsulfat, Kaliumbisulfat, saures schwefelsaures Kalium.

Darstellung. Das saure Kaliumsulfat wird, wie bereits oben erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter gewonnen (s. dort). Es wird ferner erhalten durch Erhitzen von 13 Tln. des neutralen Salzes mit 8,5 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure. Das Gemisch ver-

flüssigt sich hierbei vollständig und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, kristallinischen Masse:

$$K^2SO^4 + H^2SO^4 = 2KHSO^4$$
$$(174{,}2) \quad (98) \quad (272{,}2).$$

Eigenschaften. Aus der konzentrierten, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung kristallisiert das saure Kaliumsulfat in tafelförmigen, rhombischen Kristallen, welche in Wasser leicht löslich sind. Aus verdünnter Lösung scheidet sich nur neutrales Sulfat ab. Ebenso wird das Salz durch Alkohol in neutrales Kaliumsulfat und freie Schwefelsäure gespalten. Das saure Kaliumsulfat schmilzt bei ungefähr 200°, darüber hinaus erhitzt, gibt es Wasser ab und liefert Kaliumpyrosulfat: $K^2S^2O^7$, welches gegen 600° sich in Schwefelsäureanhydrid und neutrales Kaliumsulfat spaltet:

$$2KHSO^4 = H^2O + K^2S^2O^7$$
$$K^2S^2O^7 = SO^3 + K^2SO^4.$$

Auf diese Zersetzung ist die Anwendung des sauren Kaliumsulfats zum Aufschließen von Mineralien zurückzuführen.

Das Kaliumpyrosulfat oder Kaliumdisulfat: $K^2S^2O^7$, bildet eine aus Nadeln bestehende Masse, die beim Lösen in Wasser in saures Kaliumsulfat: $KHSO^4$, übergeht. Durch Auflösen in stark rauchender Schwefelsäure geht es in durchscheinende Prismen von saurem Kaliumpyrosulfat: KHS^2O^7, über. Wird das Kaliumsulfat in heißer, konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Blätter von Kaliumtetrasulfat: $K^2SO^4 + 3H^2SO^4 + 3H^2O$ oder $K^2S^4O^{13} + 6H^2O$, aus.

Natriumsulfat: $Na^2SO^4 + 10H^2O$.

Molekulargewicht: 322 (*319,91 H = 1*; *322,3 O = 16*).

(In 100 Tln., Na: 14,30, S: 9,95, O: 19,85, H^2O: 55,90 oder Na^2O: 19,26, SO^3: 24,84, H^2O: 55,90.)

Syn.: *Natrum sulfuricum, Natrium sulfuricum, Natrum sulfuricum depuratum, Sal mirabile Glauberi*, Glaubersalz, schwefelsaures Natrium.

Geschichtliches. Das Natriumsulfat ist zuerst im Jahre 1658 von Glauber, der es bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhielt, als *Sal mirabile* beschrieben worden.

Vorkommen. Das Natriumsulfat findet sich in kleinerer Menge in vielen Mineralwässern, in den Salzsolen, ebenso im Meerwasser. Als Mineral führt das Natriumsulfat wasserfrei den Namen: Thénardit, wasserhaltig: Mirabilit. In Verbindung mit Calciumsulfat kommt dasselbe als Glauberit: $Na^2SO^4 + CaSO^4$, in Verbindung mit Magnesiumsulfat als Astrakanit: $Na^2SO^4 + MgSO^4 + 4H^2O$, in der Natur vor.

Darstellung. Das Natriumsulfat wird im wasserfreien Zustande in sehr großen Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Sodabereitung nach Leblanc (s. dort) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium dargestellt — Calciniertes Glaubersalz, Sulfat. Durch Lösen dieses wasserfreien Salzes in Wasser von 33° und Erkaltenlassen der Lösung nach dem Filtrieren wird es in das kristallisierte, wasserhaltige Salz übergeführt. Im kristallisierten Zustande wird das Natriumsulfat ferner in großen Mengen in Staßfurt durch Wechselwirkung konzentrierter Lösungen von Magnesium-

ieserit bereitet) und Chlornatrium, bei Winterkälte oder bei
ıer Kälte, erhalten (Vorster, Grüneberg):

$$\text{-} + 7H^2O) + 2NaCl + 3H^2O = (Na^2SO^4 + 10H^2O) + MgCl^2$$

iumsulfat Chlornatrium Chlormagnesium.

dienen hierzu die Lösungsrückstände der Chlorkaliumfabrikation /), welche 30 Proz. Kieserit und etwa 50 Proz. Chlornatrium ent- Zur Verarbeitung auf Natriumsulfat werden dieselben in großen ꞃn durch einströmenden gespannten Wasserdampf gelöst, gewöhnlich dieselben zuvor bereits längere Zeit der Einwirkung der Luft aus- aren, um den unlöslichen Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, schon größten- 'öliches Magnesiumsulfat: $MgSO^4 + 7H^2O$, zu verwandeln. Das Weise gewonnene rohe Glaubersalz enthält noch Chlormagnesium ocnsalz, da man letzteres zur besseren Ausscheidung des Glaubersalzes rschuß anwendet. Zur Reinigung wird das Rohsalz nach dem Ab- und Abspritzen m ... umkristallisiert, oder die bei 33° C ꞩte wässerige Lösung zum Kochen erhitzt und hierdurch wasserfreies als Pulver ausgeschieden.

In England wird in einigen Fabriken wasserfreies Natriumsulfat nach ꞅerfahren von Hargreaves und Robinson dargestellt. Hierbei wird alz, welches zu kleinen Kuchen geformt ist, bei 500 bis 600° C in guß- n Zylindern der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid, Luft und ·dampf ausgesetzt:

$$2NaCl + SO^2 + O + H^2O = Na^2SO^4 + 2HCl.$$

ch aus den Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsolen; sowie bei eihe von technisch-chemischen Operationen wird kristallisiertes Glauber- Nebenprodukt gewonnen.

Natrium sulfuricum depuratum. Die Reinigung des im Handel vorkommenden kristallisierten Glaubersalzes beschränkt sich auf eine Entfernung der kleinen Beimengungen von Chlornatrium und von Magnesiumverbindungen durch Umkristallisation aus warmem Wasser. Man löse zu diesem Behufe das zu reinigende Salz in einer gleichen Menge heißen Wassers auf und lasse die filtrierte Lösung langsam erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Rührt man die in der Wärme gesättigte Lösung des Natriumsulfats während des Erkaltens zeitweilig um, so scheidet sich das Salz infolge der gestörten Kristallisation als ein feines Kristallmehl aus: Bittersalzform.

Eigenschaften. Das Natriumsulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in großen, farblosen, monoklinen Säulen, welche 10 Mol. Kristallwasser enthalten. Der Geschmack des Salzes ist ein kühlender, bitterlich salziger. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt bei 17° 1,48. In trockener Luft verwittert das Salz mit großer Leichtigkeit, indem es sich zunächst mit einer Schicht von wasserärmerem Salz überzieht und allmählich dann zu einem weißen Pulver — *Natrium sulfuricum siccum* — zerfällt. Erhitzt, schmelzen die Kristalle bei 33° in ihrem Kristallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser ist das Natriumsulfat leicht löslich, und zwar nimmt die Löslichkeit bis zu 33°, wo sie das Maximum erreicht, zu, um sich darüber hinaus wieder zu vermindern. So lösen 100 Tle. Wasser bei 0° nur 12 Tle., bei 15° 33,3 Tle., bei 18° 48 Tle., bei 33° 322,6 Tle., bei 50°

263 Tle., bei 100° 238 Tle. kristallisiertes Salz. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erreicht die Löslichkeit ein Minimum bei 120° C, bleibt dann konstant bis 140° C, um darauf von neuem zu steigen. Erwärmt man eine bei 33° gesättigte Lösung über diese Temperatur hinaus, so findet Abscheidung eines wasserärmeren Salzes: $Na^2SO^4 + H^2O$, statt. Läßt man eine derartige, bei 33° gesättigte Lösung geschützt vor Staub und Erschütterungen erkalten, so scheiden sich meistens keine Kristalle ab, sondern es entsteht eine für die betreffende Temperatur übersättigte Lösung (s. S. 43), welche erst durch Hineinfallen von Staub oder durch Zusatz einer Spur des festen Salzes unter beträchtlicher Temperaturerhöhung zu einem Kristallbrei erstarrt. Diese übersättigte Lösung des Natriumsulfats enthält letzteres Salz mit einem anderen Wassergehalt gelöst: $Na^2SO^4 + 7H^2O$, wenigstens scheidet sich dasselbe daraus bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure oder auf Zusatz von Alkohol in harten, rhombischen Kristallen ab.

Wird die bei 33° C gesättigte wässerige Natriumsulfatlösung gekocht, so scheidet sich wasserfreies Natriumsulfat aus. Letzteres wird ebenfalls gebildet, wenn kristallisiertes Glaubersalz mit Chlornatrium zu gleichen Molekülen bei 25° C zusammengerieben wird. Das wasserfreie Natriumsulfat schmilzt bei 897° C.

Anwendung. Das Natriumsulfat dient als Abführmittel. In wasserfreiem Zustande findet es in der Glasfabrikation, sowie zur Gewinnung von Soda ausgedehnte Verwendung.

Prüfung. Das im Handel befindliche Natriumsulfat bilde entweder farblose, lockere, nicht durch anhaftende Feuchtigkeit zusammenklebende Kristalle, oder ein mehr oder minder feines, lockeres Kristallmehl — durch gestörte Kristallisation bereitet. Es sei dasselbe in Wasser vollkommen klar löslich zu einer farblosen, neutral reagierenden Flüssigkeit.

Die Lösung des Salzes (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff und auch durch Schwefelammonium nicht verändert — Metalle, ebensowenig bewirke ein Zusatz von Natriumcarbonatlösung, bezüglich von Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz von Ammoniak) eine Trübung — Calcium- und Magnesiumverbindungen. Durch Salpetersäure enthaltende

Spezifisches Gewicht der Natriumsulfatlösung bei 15°, nach Gerlach.

Prozent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Spezif. Gew.	Prozent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Spezif. Gew.	Prozent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Spezif. Gew.	Prozent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Spezif. Gew.
1	1,004	9	1,036	17	1,069	24	1,098
2	1,008	10	1,040	18	1,073	25	1,103
3	1,013	11	1,044	19	1,077	26	1,107
4	1,016	12	1,047	20	1,082	27	1,111
5	1,020	13	1,052	21	1,086	28	1,116
6	1,024	14	1,056	22	1,090	29	1,120
7	1,028	15	1,060	23	1,094	30	1,125
8	1,032	16	1,064				

.tl ng werde die wässerige Lösung (1:20) erst nach fünf Minuten trübt — Chlornatrium.

bei näßiger Wärme entwässerten (s. unten), zerriebenen Natrium- em Bettendorfschen Reagens (s. S. 515) geschüttelt, rufe gem Stehen keine bräunliche Färbung der entstandenen Lösung sen.

ne Probe der wässerigen Natriumsulfatlösung (1:5) zeige auf Zusatz rdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion weder einen ach Schwefligsäureanhydrid — Natriumsulfit —, noch eine gleich- scheidung von Schwefel — Natriumthiosulfat:

$$Na^2SO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + H^2O$$

$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + S + H^2O.$$

rium sulfuricum siccum. Reines, kristallisiertes Natriumsulfat u einem groben Pulver zerrieben, an einem trockenen Orte bei einer cht übersteigenden Temperatur gut bedeckt so lange in dünner Schicht ahrt, bis es zu einem feinen, weißen Pulver vollständig zerfallen ist, tzteres dann noch auf 40 bis 50° erhitzt, bis das angewendete Salz an Gewicht verloren hat. Schließlich werde das derartig entwässerte ch ein Sieb geschlagen. Wird hierbei groß-kristallisiertes Natrium- endet, so resultiert ein lockeres, weißes Pulver, verwendet man n-kristallisiertes Salz (sogenannte Bittersalzform), so erhält man g-kristallinisches, mattweißes Pulver, welches feste, schwer zerreib- artikelchen von wasserfreiem Natriumsulfat einschließt. An sehr er Luft nimmt das entwässerte Natriumsulfat, welches nach obiger sweise annähernd der Formel $Na^2SO^4 + H^2O$ entspricht, allmählich n Kristallwassergehalt (10 Mol.) wieder auf.

rüfung. Das *Natrium sulfuricum siccum* sei ein weißes, lockeres Pulver, welches sich in Wasser klar auflöst. Beim schwachen Glühen verliere es nicht mehr als 11,5 Proz. an Gewicht. Über die sonstige Prüfung s. S. 603.

Karlsbader Salz, *Sal thermarum carolinense.* Das natürliche Salz wird in Karlsbad durch Verdampfen des Sprudelwassers gewonnen. Es scheiden sich dabei zunächst Calciumcarbonat und Calciumsulfat, welche in dem Wasser gelöst sind, ab, während aus der konzentrierten Mutterlauge Natriumsulfat mit Natriumcarbonat und wenig Chlornatrium sich ausscheidet. Die auf diese Weise gewonnene Salzmasse wird hierauf mit dem Kohlensäuregas der Sprudelquellen behufs Umwandlung des Natriumcarbonats in Natriumbicarbonat behandelt. Das natürliche Karlsbader Salz enthält in Prozenten:

$NaHCO^3$	35,95	NaF	0,09
$LiHCO^3$	0,39	$Na^2B^4O^7$	0,07
Na^2SO^4	42,03	SiO^2	0,03
K^2SO^4	3,25	Fe^2O^3	0,01
$NaCl$	18,16		

Künstlich ist das Karlsbader Salz durch Mischen von 44 Tln. entwässerten Natriumsulfats, 2 Tln. Kaliumsulfat, 18 Tln. Chlornatrium und 36 Tln. Natriumbicarbonat zu bereiten. 6 g dieses Salzes, in 1 Liter Wasser gelöst, geben eine dem Karlsbader Mineralwasser ähnliche Flüssigkeit. 25 g dieses Salzes, zu 100 ccm in Wasser gelöst, liefern eine Flüssigkeit von 1,1037 spezif. Gew. bei 15° C.

Saures Natriumsulfat: $NaHSO^4$, wird wie das saure Kaliumsulfat, dem es auch in seinen Eigenschaften gleicht, erhalten. Zur Darstellung desselben erhitze man 16 Tle. wasserfreien Natriumsulfats mit 10 Tln. reiner

konzentrierter Schwefelsäure bis zur Verflüssigung. Löst man die erkaltete, weiße, kristallinische Masse in der doppelten Menge Wasser, so resultieren beim Verdunsten bei 50° C wasserfreie, trikline Kristalle, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen monokline Prismen: $NaHSO^4 + H^2O$.

Das Natriumpyrosulfat: $Na^2S^2O^7$, und das Natriumtetrasulfat: $Na^2S^4O^{13} + 6H^2O$, werden ebenfalls, entsprechend den Kaliumsalzen, dargestellt.

Ammoniumsulfat: $(NH^4)^2SO^4$.

Molekulargewicht: 132 *(131,21 H = 1; 132,2 O = 16).*

(In 100 Tln., N: 21,24, H: 6,10, S: 24,25, O: 48,41 oder NH^3: 25,80, H^2O: 13,60, SO^3: 60,60.)

Syn.: *Ammonium sulfuricum, Ammoniacum sulfuricum,* schwefelsaures Ammonium.

Kristallinisches Ammoniumsulfat findet sich in vulkanischen Gegenden, z. B. in den Borsäuredistrikten Toskanas: Mascagnin.

Darstellung. Das Ammoniumsulfat, welches meistens als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Ammoniumverbindungen dient und auch als Düngesalz Verwendung findet, wird bereitet durch Sättigung von Ammoniak, welches aus den Waschwässern der Gasfabriken durch Destillation mit Ätzkalk frei gemacht wird, mit verdünnter Schwefelsäure. Im kleinen ist das Salz leicht durch Sättigung von Salmiakgeist oder von Ammoniumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrierten Lösung zu erhalten.

Eigenschaften. Das Ammoniumsulfat bildet farblose, luftbeständige, rhombische Kristalle, welche isomorph mit denen des Kaliumsulfats sind. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt bei 4° 1,771. In kaltem Wasser ist das Salz im Verhältnis von 1:1,34, in kochendem nahezu von 1:1 löslich. — 100 Tle. Wasser von 10° lösen 73,65, von 20° 76,3, von 100° 97,5 Tle. $(NH^4)^2SO^4$. In Alkohol ist das Ammoniumsulfat kaum löslich: 1:8000 in Alkohol von 96 Proz.

Erhitzt, schmilzt das Salz gegen 140° unter starkem Schäumen und Spritzen. Gegen 280° zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser und Stickstoff. Gleichzeitig findet eine Sublimation von Ammoniumsulfit mit wenig unzersetztem Ammoniumsulfat statt.

Spezifisches Gewicht der Ammoniumsulfatlösung bei 15° C nach Gerlach:

Proz. $(NH^4)^2SO^4$:	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Spezif. Gew.:	1,0287	1,0345	1,0403	1,0460	1,0518	1,0575	1,0632	1,0690	1,0747
Proz. $(NH^4)^2SO^4$:	14	15	16	17	18	19	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,0805	1,0862	1,0920	1,0977	1,1035	1,1092	1,1149	1,1439	1,1724

Prüfung. Das Ammoniumsulfat sei vollständig flüchtig und verhalte sich gegen Reagenzien entsprechend dem Natriumsulfat.

Der Wert des als Düngesalz verwendeten rohen Ammoniumsulfats bemißt sich nach dem Ammoniakgehalt desselben. Letzterer ist, unter Anwendung von 0,5 bis 1 g einer Durchschnittsprobe, wie S. 305 angegeben, zu ermitteln.

Saures Ammoniumsulfat: $(NH^4)HSO^4$. Rhombische Kristalle, die aus einer Lösung des neutralen Salzes in konzentrierter Schwefelsäure kristallisieren.

Lithiumsulfat: $Li^2SO^4 + H^2O$, bildet glänzende, monokline Tafeln, die leicht in Wasser (1:3) und auch in Alkohol löslich sind.

Rubidiumsulfat: Rb^2SO^4, scheidet sich in glasglänzenden, mit dem Kaliumsulfat isomorphen Kristallen aus.

Cäsiumsulfat: Cs^2SO^4, bildet sehr leicht lösliche, prismatische Kristalle.

8. Überschwefelsaure Salze, Persulfate.

Die Alkalisalze der Überschwefelsäure finden als kräftige Oxydationsmittel analytische und technische Verwendung. Dieselben scheiden sich als weiße, kristallinische Pulver an der Anode (+) aus, wenn kalt gesättigte wässerige Lösungen der entsprechenden sauren Alkalisulfate der Elektrolyse unterworfen werden (Marshal, Berthelot, Elbs u. a.). Beim Kochen und beim Eindampfen der wässerigen Lösungen zerfallen die Persulfate in Sulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff; im trockenen Zustande erhitzt, gehen sie meist schon bei 100° C unter Abgabe von Sauerstoff in Pyrosulfate über. Die Persulfate scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab. Mit Salzsäure erwärmt, entwickeln sie Chlor. Aus Manganoxydulsalzlösung scheiden sie Mangansuperoxydhydrat ab, dagegen erleidet Kaliumpermanganatlösung keine Entfärbung.

Kaliumpersulfat: $K^2S^2O^8$, resultiert beim schnellen Abkühlen seiner Lösung in warmem Wasser in kleinen, säulenförmigen Kristallen.

Natriumpersulfat: $Na^2S^2O^8$. Zur Darstellung dieses sehr leicht löslichen Salzes dient als Anodenflüssigkeit gesättigte Natriumsulfatlösung, als Kathodenflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Erstere befindet sich in einer porösen Tonzelle, letztere außerhalb derselben. Die Natriumsulfatlösung ist bei der Elektrolyse zeitweilig mit Soda zu neutralisieren.

Ammoniumpersulfat: $(NH^4)^2S^2O^8$, durch Elektrolyse einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung leicht darstellbar, bildet farblose Kristalle des monoklinen Systems. Im vollständig trockenen Zustande ist es selbst bei 100° C beständig, im feuchten Zustande findet dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff, Zersetzung statt. Aus Mangansulfatlösung scheidet das Ammoniumpersulfat Mangansuperoxydhydrat, aus konzentrierter Kaliumcarbonatlösung kristallinisches Kaliumpersulfat aus.

9. Salpetersaure Salze, Nitrate.

KNO^3	$NaNO^3$	$NH^4.NO^3$	$LiNO^3$
Kaliumnitrat	Natriumnitrat	Ammoniumnitrat	Lithiumnitrat.

Die Nitrate der Alkalimetalle entstehen bei der Neutralisation der Salpetersäure mit den entsprechenden Hydroxyden oder Carbonaten. Die wässerigen Lösungen enthalten die Ionen $M^{\cdot}[NO^3]'$, $M^{\cdot} = K$, Na usw.

Kaliumnitrat: KNO^3.

Molekulargewicht: 101,1 (*100,43 H = 1; 101,19 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 38,69, N: 13,88, O: 47,43 oder K^2O: 46,60, N^2O^5: 53,40.)

Syn.: *Kali nitricum, Kalium nitricum, Nitrum, Nitrum depuratum*, Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, salpetersaures Kalium.

Geschichtliches. Der Salpeter ist mit Sicherheit erst seit dem 8. Jahrhundert durch Geber als *Sal petrae* bekannt geworden. Das in den alten naturwissenschaftlichen Schriften mit dem Namen *Nitrum* bezeichnete Salz war Natriumcarbonat.

Vorkommen. Das Kaliumnitrat findet sich in kleiner Menge in der Natur sehr verbreitet, und zwar meist gemeinsam mit anderen Nitraten, namentlich mit Calciumnitrat. So ist z. B. der Salpeter ein wesentlicher Bestandteil der Ackererde, in welche er als das Produkt der Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Stoffe gelangt. An manchen Orten — besonders in Indien, Ägypten, Ungarn — ist der Boden so reich an salpetersauren Salzen, daß der Salpeter an der Oberfläche auswittert — natürlicher Salpeter. Kaliumnitrat findet sich ferner in kleiner Menge in vielen natürlichen Gewässern, sowie in vielen Pflanzen, z. B. in Borago, Datura, Nicotiana, Rheum, Amaranthus usw.

Darstellung. Eine beträchtliche Menge von Salpeter wird in Bengalen, Ägypten, Persien, Ungarn, Spanien durch einfaches Auslaugen von salpeterreicher Erde, aus der bei trockenem Wetter Salpeter neben anderen Salzen beständig auswittert, bisweilen unter Zusatz von etwas Pottasche, um das beigemengte Calciumnitrat zu zerlegen, gewonnen — indischer Salpeter. In Ostindien gibt es eine eigene Kaste, welche sich mit dem Sammeln und Reinigen des Salpeters beschäftigt, der an den Abzugsrinnen der Lehmmauern, welche die Wohnungen und Viehställe umgeben und den Harn der Menschen und Tiere aufnehmen, auswittert. Auch der vom Ganges abgesetzte, kalium- und calciumnitratreiche Schlamm wird zum Teil auf Salpeter verarbeitet. Das gleiche ist der Fall mit der salpeterreichen Erde, die sich in den Gebirgshöhlen Ceylons und anderer südlichen Gegenden findet, wo große Schwärme von Vögeln und Fledermäusen nisten. Die Exkremente dieser Tiere fallen hier unter Mitwirkung von verwittertem Feldspat allmählich einem Nitrifikationsprozesse anheim.

In Ungarn wird Salpeter besonders auf den sogenannten Kehrplätzen in der Umgegend von Debreczin gewonnen. Der Erdboden wird dort zeitweilig mit Harn, Jauche usw. imprägniert und hierdurch ein Nitrifikationsprozeß (siehe unten) eingeleitet, infolgedessen bei trockenem Wetter Salpeter auswittert.

Eine weitere Art der Darstellung des Salpeters ist die in den sogenannten Salpeterplantagen — Plantagensalpeter. In denselben sucht man die Bedingungen, auf denen die Bildung des natürlichen Salpeters beruht, künstlich nachzuahmen. Zu diesem Behufe schichtet man tierische, stickstoffhaltige Abfälle mit Holzasche, Kalk oder kalkhaltiger Erde zu lockeren Haufen auf und setzt dieselben, vor Regen geschützt, der Einwirkung der Luft aus. Von Zeit zu Zeit begießt man diese Haufen mit Harn, Jauche usw. und arbeitet sie um, damit eine möglichste Berührung mit der Atmosphäre stattfindet. Gehen stickstoffhaltige, organische Stoffe bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit und bei Anwesenheit starker Basen oder deren Carbonate in Fäulnis über, so entstehen salpetersaure Salze der betreffenden Basen, indem das zunächst gebildete Ammoniak unter den obwaltenden Bedingungen unter Mitwirkung von Mikroorganismen (*Bacillus nitrificans*), zu Salpetersäure oxydiert wird: Nitrifikationsprozeß —. Nach Verlauf von zwei bis drei Jahren ist der Salpeterbildungsprozeß beendet und können alsdann die Haufen, in denen er sich vollzogen hat, mit Wasser ausgelaugt werden. Die Lauge, welche auf diese Weise gewonnen wird, enthält die Nitrate des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Um letztere Verbindungen zu zerlegen, versetzt man die Lauge mit Kaliumcarbonat (Holzasche) bis zur schwach alkalischen Reaktion:

Darstellung des Kaliumnitrats.

$Ca(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$CaCO^3$
lciumnitrat		Kaliumcarbonat		Kaliumnitrat		Calciumcarbonat
$g(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$MgCO^3$
siumnitrat		Kaliumcarbonat		Kaliumnitrat		Magnesiumcarbonat.

:hdem die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlag ge- vorden ist, wird dieselbe eingedampft und werden die sich alsdann denden Salpeterkristalle gesammelt. Das auf diese Weise gewonnene ..d schließlich in den Salpeterraffinerien durch Umkristallisation von igemengten fremden Salzen — Chlorkalium, Chlornatrium, Kalium- Natriumsulfat usw. — gereinigt.

s Verfahren der Salpetergewinnung in den Salpeterplantagen ist fast ..drängt worden durch die Darstellung des sogenannten Konversions- ters, welche auf der Umwandlung des Natriumnitrats — Chilisalpeters Kaliumnitrat, mittels Chlorkalium, beruht (Longchamp, Anthon):

$NaNO^3$	+	KCl	=	KNO^3	+	$NaCl$
Natriumnitrat		Chlorkalium		Kaliumnitrat		Chlornatrium

Umsetzung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit jener vier Salze ...ten und im warmen Wasser:

100 Tle. Wasser von 15° lösen	26	Tle.	KNO^3
"	86,3	"	$NaNO^3$
"	33,4	"	KCl
"	36	"	$NaCl$
100 Tle. Wasser von 100° lösen	247	"	KNO^3
"	168,2	"	$NaNO^3$
"	56,5	"	KCl
"	39,2	"	$NaCl$.

Während also Natriumnitrat und Chlornatrium in der Kälte leichter löslich sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen, tritt bei 100° der umgekehrte Fall ein. Infolgedessen findet beim Zusammenbringen heiß gesättigter Lösungen von Chlorkalium und von Natriumnitrat in der Wärme eine Umsetzung statt in schwer lösliches Chlornatrium, welches sich ausscheidet, und in das am leichtesten lösliche Kaliumnitrat, welches gelöst bleibt (vgl. S. 71).

Um eine derartige Umsetzung zu bewirken, werden nahezu heiß gesättigte Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumnitrat und von Chlorkalium miteinander gemischt (100 Tle. $NaNO^3$ auf 87,6 Tle. KCl) und die Flüssigkeit alsdann so weit eingedampft, bis sie ein spezifisches Gewicht von 1,5 zeigt. Das sich hierbei ausscheidende Chlornatrium wird herausgekrückt. Nachdem die Lauge wieder ein spezifisches Gewicht von 1,5 erreicht hat, läßt man sie eine kurze Zeit absetzen und dann die klare Flüssigkeit in Kristallisiergefäße fließen. Durch zeitweises Umrühren der erkaltenden Salpeterlösung erzielt man, daß das gebildete Kaliumnitrat sich als ein feines Kristallmehl abscheidet, welches man sammelt und nach dem Abtropfen bzw. Absaugen mit kleinen Portionen kalten Wassers wäscht, um es von Chlorverbindungen möglichst zu befreien. Die bei diesen Operationen abfallenden salpeterhaltigen Flüssigkeiten gelangen im Laufe der Fabrikation wieder zu entsprechender Verwendung.

Will man die Reinigung des im Handel befindlichen Salpeters im pharmazeutischen Laboratorium vornehmen, so löse man das Salz in einer gleichen Menge heißen Wassers auf und lasse die filtrierte Lösung unter öfterem Umrühren erkalten. Das ausgeschiedene Kristallmehl ist alsdann auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen noch

mit kleinen Mengen kalten, destillierten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird.

Über Salpeter aus Luftstickstoff s. S. 321 und Anhang.

Eigenschaften. Das Kaliumnitrat kristallisiert gewöhnlich in wasserfreien, großen, farblosen, sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems, welche meist der Länge nach gestreift sind. Die größeren Kristalle sind häufig hohl und schließen Mutterlauge ein. Das Kaliumnitrat kann jedoch in kleineren Mengen auch in Rhomboedern des hexagonalen Systems erhalten werden, z. B. beim langsamen Verdunsten einzelner Tropfen der wässerigen Lösung oder durch Vermischen der kalt gesättigten Lösung mit Alkohol. Auch beim Erhitzen der rhombischen Kristalle bis nahe dem Schmelzpunkt resultiert ein Haufwerk kleiner Rhomboeder. Die hexagonale Form des Salpeters (Kalkspatform) ist jedoch wenig beständig, da sie schon bei Berührung mit prismatischem Salpeter oder beim Ritzen mit einem harten Gegenstande in die gewöhnliche rhombische Form (Aragonitform) wieder übergeht (Frankenheim). Immerhin zeigt das Kaliumnitrat, ebenso wie das Calciumcarbonat, die Erscheinung des Dimorphismus.

Das spezifische Gewicht des Kaliumnitrats beträgt bei 15° 2,1. Die wässerige Lösung desselben besitzt neutrale Reaktion und einen eigentümlich kühlenden, salzigen Geschmack. Der Salpeter besitzt stark antiseptische Eigenschaften und wird infolgedessen zur Konservierung von Fleisch verwendet. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Salpeter unter starker Wärmebindung in 4 Tln., bei Siedehitze in 0,3 bis 0,4 Tln. Wasser auf. 100 Tle. Wasser lösen nach Gay-Lussac bei:

0°	11,5°	15°	18°	25°	45°	65,5°	97,6°	100°	114,5°	
13,3	22,2	26	29,2	38,4	74,6	125,4	236,4	247	327,4	Tle. KNO^3.

In Alkohol ist er unlöslich. Erhitzt, schmilzt der Salpeter bei 340°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich zunächst in Kaliumnitrit: KNO^2, und Sauerstoff, um schließlich bei fortgesetztem Erhitzen auf sehr hohe Temperatur Kaliumoxyd als Rückstand zu liefern. Auf dieser leichten Abgabe des Sauerstoffs bei höherer Temperatur beruhen die stark oxydierenden Eigenschaften des Salpeters. Fast alle Elemente werden oxydiert, wenn sie in geschmolzenen Salpeter eingetragen oder damit zusammengeschmolzen werden, häufig sogar unter lebhafter Verpuffung und Feuererscheinung. Gold und Silber werden von schmelzendem Salpeter nicht angegriffen. Auf glühende Kohlen gestreut, verpufft der Salpeter mit violettem Licht und hinterläßt einen stark alkalisch reagierenden Rückstand von Kaliumcarbonat. Auch die Anwendung des Salpeters in der Feuerwerkerei, sowie seine Verwendung zur Fabrikation von schwarzem Schießpulver ist auf die stark oxydierende Wirkung desselben bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Das schwarze Schießpulver ist ein inniges Gemenge aus 75 Tln. Salpeter, 11,5 Tln. Stangenschwefel und 13,5 Tln. Kohle. Die dazu verwendete Kohle wird aus möglichst harzfreien Hölzern bereitet, so besonders

aus den dünneren Ästen des Faulbaumes (*Rhamnus frangula*), ferner aus der Erle (*Alnus glutinosa*), der Pappel (*Populus nigra* und *tremula*), der Linde (*Tilia grandiflora* und *parviflora*) usw. Die Mengenverhältnisse in dem Schießpulver erleiden je nach dem Zwecke desselben mannigfache Abänderungen.

Die Wirkung des Schießpulvers beruht auf der Bildung großer Mengen gasförmiger Stoffe, welche bei der Entzündung entstehen und infolgedessen eine kräftige mechanische Leistung ermöglichen. Es entstehen hierbei an Gasen besonders Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Kohlenoxyd, neben kleineren Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff, an festen Stoffen (Rückstand und Rauch): Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Schwefelkalium, Kaliumthiosulfat usw. 1 g Schießpulver liefert 280 ccm Gase.

Prüfung. Das Kaliumnitrat bilde vollkommen farblose, trockene, luftbeständige Kristalle oder ein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in Wasser klar und mit neutraler Reaktion auflöst. Die wässerige Lösung des Salpeters (1 : 20) werde durch Zusatz von salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung — Chlorkalium — und von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung — Kaliumsulfat — selbst bei längerem Stehen gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Ebensowenig veranlasse Natriumcarbonatlösung, bezüglich Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (letztere beiden Reagenzien nach Zusatz von Ammoniak) — Calcium- und Magnesiumverbindungen —, sowie Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — Metalle — in der wässerigen Salpeterlösung (1 : 20) eine Veränderung.

Etwa vorhandene Natriumsalze (Chlornatrium, Natriumnitrat) zeigen sich an durch die anhaltende Gelbfärbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme erteilen, wenn man ein Körnchen des zu prüfenden Salpeters am Platindraht in dieselbe bringt.

Das Kaliumnitrat enthält häufig geringe Mengen von Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat, welche sich durch ein Stärkerwerden der Chlorreaktion nach dem schwachen Glühen, ersteres auch durch die Gelbfärbung, die beim Einstreuen des Salzes in konzentrierte, reine Schwefelsäure auftreten würde (s. S. 588), zu erkennen geben.

Kaliumnitrit. Die mit Essigsäure angesäuerte Salpeterlösung (1 : 20) werde durch Jodkaliumstärkekleister sofort nicht blau gefärbt.

Als *Nitrum tabulatum* oder als *Sal prunellae* war früher der Salpeter in Gestalt von kleinen, weißen, kristallinischen Plätzchen, welche man durch Auftropfenlassen des geschmolzenen Salpeters aus einer seitlich durchbohrten Tonpfeife auf eine kalte Metallplatte erhielt, im Gebrauch.

Spezifisches Gewicht der Kaliumnitratlösung bei 15° C, nach Gerlach.

Prozente KNO^3	Spezifisches Gewicht	Prozente KNO^3	Spezifisches Gewicht	Prozente KNO^3	Spezifisches Gewicht
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01283	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

Natriumnitrat: $NaNO^3$.

Molekulargewicht: 85 *(84,45 H = 1; 85,09 O = 16).*

(In 100 Tln., Na: 27,09, N: 16,50, O: 56,41 oder Na^2O: 36,49, N^2O^5: 63,51.)

Syn.: *Natrum nitricum*, *Natrium nitricum*, *Nitrum cubicum*, Natronsalpeter, Würfelsalpeter, Chilisalpeter, salpetersaures Natron.

Geschichtliches. Das Natriumnitrat ist von Johann Bohn 1683 entdeckt und später von Duhamel (1736) und Marggraf (1761) näher untersucht worden. Seit dem Jahre 1820 gelangt das Salz aus Südamerika in den europäischen Handel.

Vorkommen. Das Natriumnitrat findet sich in ausgedehnten Lagern in den regen- und vegetationslosen Pampas von Chile, Peru und Bolivia, und zwar besonders in den Distrikten Atacama und Tarapaca. Gemischt mit Sand und Ton findet sich hier das Salz teils unmittelbar unter der Erdoberfläche, teils unter einem 0,5 bis 2 m dicken, harten Gestein (*Costra* genannt) in einer Mächtigkeit von 0,3 bis 1,5 m und einer Längenausdehnung von etwa 30 Meilen. Die Entstehung dieser mächtigen Salpeterlager ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt worden. Der Stickstoff zur Salpeterbildung scheint indessen von Seepflanzen, welche vielleicht durch Stürme in gewaltigen Mengen in jene Bucht Südamerikas geworfen wurden, geliefert zu sein. Hierfür spricht auch der Jodgehalt des Chilisalpeters. Aus diesen stickstoffhaltigen Materialien ist wahrscheinlich infolge eines Nitrifikationsprozesses, welcher dem entspricht, der sich in den sogenannten Salpeterplantagen vollzieht, zunächst Calciumnitrat gebildet worden, welches sich allmählich dann mit Chlornatrium zu Natriumnitrat und Chlorcalcium umsetzte.

Gewinnung. Die Gewinnung des Chilisalpeters aus diesem natürlichen Material (*Caliche* genannt), welches 40 bis 65 Proz. $NaNO^3$ enthält, geschieht durch einfaches Auslaugen der zerkleinerten Massen und Auskristallisierenlassen der möglichst gesättigten, zuvor geklärten Lösungen in eisernen Zisternen. Die Auslaugung der Caliche geschieht entweder in ziemlich primitiver Weise in Kesseln aus Eisenblech, oder durch Einsenken von korbartigen, mit Caliche beschickten Gefäßen in siedendes Wasser, oder endlich durch Auslaugen der auf Siebböden befindlichen Caliche, häufig unter Mitbenutzung von Mutterlaugen, vermittelst Wasserdampf in geschlossenen Auslaugebehältern. Die aus den geklärten Lösungen ausgeschiedenen Salpeterkristalle werden nach dem Abtropfen auf einer geneigten, dem Luftzug ausgesetzten Fläche unter häufigem Umwenden getrocknet. Die Mutterlaugen dienen zunächst zum Ausziehen neuer Mengen von Rohmaterial und schließlich zur Gewinnung von Jod (siehe S. 278). Der so erzeugte Rohsalpeter — *Natrium nitricum crudum* — enthält neben etwas Kaliumnitrat und hygroskopischem Wasser noch 5 bis 6 Proz. fremde, salzartige Beimengungen.

Zur Gewinnung des arzneilich angewendeten reinen Natriumnitrats reinigt man den Rohsalpeter in der Weise, daß man denselben in etwas mehr als der gleichen Menge Wasser löst, die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch macht — zur Abscheidung von Magnesiumverbindungen —, die filtrierte Lösung nach der Neutralisation mit Salpeter-

Bildung einer Salzhaut eindampft und die Flüssigkeit alsdann
it umrührt, um nur kleine, wenig Mutterlauge einschließende
rzielen. Das gebildete Kristallmehl ist schließlich auf einem
ose verschlossenen Trichter zu sammeln und nach dem voll-
opfen mit kleinen Mengen kalten destillierten Wassers so lange
cne i, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Zusatz von salpeter-
er Silbernitratlösung gar nicht mehr oder doch nur noch sehr wenig
wird. Durch nochmaliges Umkristallisieren des auf diese Weise
K istallmehles aus heißem Wasser lassen sich leicht größere
ten.

enschaften. Das Natriumnitrat kristallisiert in farblosen,
reien, würfelähnlichen, mit dem Kalkspat isomorphen Rhom-
i, welche in trockener Luft beständig sind, in gewöhnlicher
äre aber leicht feucht werden. Das spezifische Gewicht der
beträgt bei 15° 2,236. Das Salz schmilzt bei 313°. In kaltem
löst sich das Natriumnitrat leichter auf als das Kaliumnitrat.
wöhnlicher Temperatur ist zur Lösung etwas mehr als das gleiche
t, bei 100° ungefähr die halbe Menge Wasser erforderlich.

ch Poggiale lösen 100 Tle. Wasser

-6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
8,8	79,75	84,3	89,55	95,37	102,31	111,13	119,94	129,63
	80°	90°	100°	120°				
	140,72	153,63	168,2	215,3 Tle. $NaNO^3$.				

Auch in Alkohol ist das Natriumnitrat, zum Unterschied von dem Kaliumnitrat, löslich. Nach Wittstein lösen bei 19 bis 20° 108 Tle. Alkohol von 93 Vol.-Proz. 1 Tl. $NaNO^3$.

In seinem Verhalten gleicht der Natronsalpeter sehr dem Kalisalpeter. Er unterscheidet sich leicht von letzterem durch die Kristallform und die gelbe Flamme, mit der er verpufft, wenn man ihn auf glühende Kohlen wirft. Mit oxydierbaren Stoffen gemischt, verpufft das Natriumnitrat schwächer als das Kaliumnitrat. Hierin und in der Zerfließlichkeit an feuchter Luft liegt die Ursache der Unbrauchbarkeit des Natronsalpeters zur Darstellung von Schießpulver. Der Geschmack des Natronsalpeters ist milder und weniger kühlend als der des Kalisalpeters.

Anwendung. Das Natriumnitrat dient zu arzneilichen Zwecken, als Düngesalz, zur Darstellung von Kaliumnitrat, von Salpetersäure usw.

Prüfung. Das arzneilich angewendete Natriumnitrat bilde farblose, trockene Kristalle, welche sich in Wasser klar und mit neutraler Reaktion lösen.

Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung — Chlornatrium — und durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung — Natriumsulfat — selbst bei längerem Stehen nicht oder doch nur sehr wenig getrübt. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium — Metalle — dürfen ebensowenig wie Natriumcarbonatlösung, bezüglich auch Kaliumoxalat- und Natriumphosphatlösung (nach Zusatz von Ammoniak) — Calcium- und Magnesiumverbindungen — eine Trübung in der wässerigen Salpeterlösung (1 : 20) veranlassen.

Kaliumnitrat. Durch ein Kobaltglas oder durch ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch das am Platindraht befindliche Salz gelb gefärbte Flamme gar nicht oder doch nur ganz vorübergehend rot gefärbt erscheinen.

Natriumjodat. a) Jodkaliumstärkelösung färbe die wässerige, mit Schwefelsäure angesäuerte Natriumnitratlösung (1 : 20) sofort nicht blau:

$$5\,NaJO^3 + KJ + 3\,H^2SO^4 = 6\,J + 2\,Na^2SO^4 + KNaSO^4 + 3\,H^2O.$$

b) Zu der aus mehreren Grammen Natronsalpeter bereiteten Lösung (1:2) füge man zunächst verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion, dann etwas Chloroform und schließlich tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser, wie S. 334 angegeben. Es trete keine Violettfärbung des Chloroforms ein. Letztere trete auch nicht auf, wenn die Lösung des Natriumnitrats (1:2) nach Zusatz von Chloroform tropfenweise mit Chlorwasser versetzt und geschüttelt wird: Jodnatrium.

Spezifisches Gewicht wässeriger Natriumnitratlösungen bei 20,2° nach Schiff:

Proz. $NaNO^3$:	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5
Spezif. Gew.:	1,0322	1,0503	1,0676	1,0853	1,1035	1,1222	1,1418	1,1618
	25	30	35	40	45	50		
	1,1822	1,2239	1,268	1,3155	1,366	1,418.		

Wertbestimmung des rohen Chilisalpeters. Bei der ausgedehnten Anwendung, welche der rohe Chilisalpeter als Düngemittel findet, ist es von Wichtigkeit, den Wert desselben genau zu ermitteln. Es geschieht dies durch Bestimmung des Gehaltes an Salpetersäure bzw. Stickstoff. Zu diesem Behufe bestimmte man früher zunächst in einer Probe des zerriebenen Salzes den Wassergehalt durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, schmolz dann das wasserfreie Nitrat vorsichtig mit der dreifachen Menge Kaliumdichromat im Platintiegel und berechnete den Gewichtsverlust auf N^2O^5:

$$2\,NaNO^3 + K^2Cr^2O^7 = K^2CrO^4 + Na^2CrO^4 + N^2O^5.$$

An Stelle dieser indirekten Bestimmungsmethode des Stickstoff-, bzw. Salpetersäuregehalts findet jetzt nur das direkte Verfahren der Salpetersäurebestimmung von Ulsch (s. S. 326) Verwendung.

Zu diesem Zwecke löst man 20 g einer Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Chilisalpeters zu 1000 ccm in Wasser und verwendet von dieser Lösung 25 ccm (= 0,5 g) zur Bestimmung. Das ermittelte Ammoniak wird auf Stickstoff umgerechnet[1]).

Bei vollständigen Analysen pflegt man noch den Gehalt an Chlor und Schwefelsäure aus besonderen Proben zu bestimmen und diesen dann auf Chlornatrium und Natriumsulfat zu berechnen.

Zur Ermittelung des Gehalts an Kaliumperchlorat im Chilisalpeter bestimmt man den Chlorgehalt zunächst direkt und hierauf nach dem schwachen, etwa 15 Minuten währenden Glühen einer zweiten Probe, unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat, im bedeckten Porzellantiegel. Bei der zweiten Bestimmung ist die Lösung der Schmelze, vor der Fällung mit Silbernitrat, erst mit Salpetersäure sauer zu machen. Die Differenz zwischen der zweiten und der ersten Bestimmung im Chlorgehalt ist auf Kaliumperchlorat: $KClO^4$, zu berechnen.

---

[1]) Ob das von M. Busch entdeckte „Nitron", Diphenylendianilidodihydrotriazol, welches unter bestimmten Bedingungen ein unlösliches Nitrat liefert, sich zur Bestimmung der Salpetersäure in die Praxis einbürgern wird, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden (s. Anhang).

el für die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chilisalpeters
nde, von R. Wagner publizierte Analyse:

Natriumnitrat	$NaNO^3$	94,03
Natriumnitrit	$NaNO^2$	0,31
Chlornatrium	NaCl	1,52
Natriumsulfat	Na^2SO^4	0,92
Natriumjodat	$NaJO^3$	0,29
Natriumchlorat	$NaClO^3$	Spur
Chlorkalium	KCl	0,64
Chlormagnesium . . .	$MgCl^2$	0,93
Borsäure	H^3BO^3	Spur
Wasser	H^2O	1,36
		100,00

mmoniumnitrat: $NH^4.NO^3$, findet sich in geringer Menge in der
ire und in den atmosphärischen Niederschlägen. Dasselbe ist durch
ieren von Ammoniakflüssigkeit oder von Ammoniumcarbonat mit
äure und darauf folgendes Eindampfen der Lösung zu bereiten.
s, an der Luft zerfließende, in Wasser sehr leicht, unter bedeutender
sorption, lösliche, rhombische Säulen. Erhitzt, schmilzt das Ammo-
t bei 160° C; bei 170° C beginnt es in Stickoxydul: N^2O, und Wasser
en (s. S. 338), während ein Teil desselben zu Ammoniak und Sal-
dissoziiert wird, Verbindungen, die sich an den kälteren Teilen
ffenden Gefäßes wieder zu Ammoniumnitrat vereinigen.
geschmolzenen Zustande wirkt das Ammoniumnitrat stark oxydierend.
dient zur Darstellung von Stickoxydul, sowie zur Bereitung des
es, eines aus Ammoniumnitrat, Dinitrobenzol und Chlornitrobenzol
bestehenden Sprengmittels.

Lithiumnitrat: $LiNO^3$, bildet, wenn es oberhalb von 10° bis 15° C kristallisiert, wasserfreie, rhombische Säulen, wenn es sich dagegen unterhalb 10° C abscheidet, $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltende, zerfließliche Rhomboeder.

Rubidiumnitrat: $RbNO^3$, bildet wasserfreie, dem Kaliumnitrat ähnliche Kristalle. Caesiumnitrat: $CsNO^3$, gleicht dem Rubidiumnitrat.

10. Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

Die Nitrite der Alkalimetalle entstehen bei anhaltendem Schmelzen der Nitrate, namentlich unter Zusatz von Metallen.

Kaliumnitrit: KNO^2. *Kalium nitrosum.* Das Kaliumnitrit wird erhalten durch Erhitzen des Kaliumnitrats, oder besser durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Tl. Kaliumnitrat und 2 Tln. metallischen Bleies. Zu diesem Behufe schmilzt man den Salpeter in einem eisernen Grapen, setzt das Blei allmählich zu und rührt mit einem eisernen Spatel um, bis alles Blei oxydiert ist (Feldhaus):

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO^3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO^2} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO}$$

Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure zunächst von Blei befreit. Durch Eindampfen, nach nochmaliger Filtration, und Kristallisierenlassen kann der in der Lösung noch enthaltene Salpeter entfernt werden. Das leicht lösliche Kaliumnitrit bleibt in der letzten Mutterlauge, aus der es sich in zerfließlichen, kleinen Kristallen abscheidet. Meistens verdampft man

die durch wiederholte Auskristallisation möglichst vom Salpeter befreite Mutterlauge zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und gießt das Salz in Stangen aus.

Das Kaliumnitrit bildet zerfließliche, mikroskopisch-kleine, prismatische Kristalle. Die wässerige Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch. Das Kaliumnitrit findet in der Analyse (Trennung von Kobalt und Nickel) Verwendung.

Natriumnitrit: $NaNO^2$, wird entsprechend dem Kaliumnitrit dargestellt, dem es in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Es kristallisiert in kleinen, vierseitigen Prismen, die sehr leicht in Wasser löslich, an trockener Luft jedoch beständig sind. Das Natriumnitrit findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung der Diazoverbindungen (s. II. organ. Teil).

Ammoniumnitrit: $NH^4.NO^2$, findet sich in geringer Menge in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen (s. S. 312 und 321), dasselbe ist im festen Zustande schwierig darzustellen; die Lösung desselben entwickelt beim Erhitzen Stickstoff (s. S. 299).

11. Phosphorsaure Salze, Phosphate.

KH^2PO^4 Einbasisch-Kaliumphosphat	$NaH^2PO^4 + H^2O$ Einbasisch-Natriumphosphat	$(NH^4)H^2PO^4$ Einbasisch-Ammoniumphosphat
K^2HPO^4 Zweibasisch-Kaliumphosphat	$Na^2HPO^4 + 12H^2O$ Zweibasisch-Natriumphosphat	$(NH^4)^2HPO^4$ Zweibasisch-Ammoniumphosphat
K^3PO^4 Neutrales Kaliumphosphat	$Na^3PO^4 + 12H^2O$ Neutrales Natriumphosphat	$(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$ Neutrales Ammoniumphosphat.

Durch Neutralisation von freier Phosphorsäure mit Alkalicarbonaten oder mit Alkalihydroxyden entstehen im allgemeinen nur die zweibasisch phosphorsauren Salze. Dampft man diese mit überschüssiger Phosphorsäure ein, so bilden sich die einbasischen Salze, wogegen durch Erhitzen der zweibasischen Salze mit Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd die neutralen oder dreibasischen Verbindungen erzeugt werden.

Die einbasischen Alkaliphosphate reagieren infolge einer hydrolytischen Spaltung (s. S. 117) in Phosphorsäure und zweibasisches Phosphat stark sauer, die dreibasischen Alkaliphosphate infolge hydrolytischer Spaltung in Alkalihydroxyd und ein- bzw. zweibasisches Phosphat stark alkalisch. Die zweibasischen Alkaliphosphate erleiden durch Wasser nur eine geringe hydrolytische Spaltung; sie reagieren daher nur gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn, schwach alkalisch.

Kaliumphosphate. Kaliumphosphat findet sich in der Asche von pflanzlichen und tierischen Materialien (Samen, Rüben, Fleisch usw.). Das einbasische Salz: KH^2PO^4, durch Neutralisation von offizineller Phosphorsäure mit Kaliumcarbonat in der Wärme und Versetzen dieser Lösung mit der gleichen Menge offizineller Phosphorsäure zu erhalten, bildet große, farblose, quadratische Kristalle; das zweibasische Salz: K^2HPO^4, ist nur schwierig kristallisierbar und daher im reinen Zustande bisher überhaupt

... das dreibasische oder neutrale Salz: K^3PO^4, kristallisiert ...en, farblosen Kristallen. In wässeriger Lösung werden die beiden ... Kaliumphosphate zersetzt, so daß sich beim Eindampfen Einbasisch-...osphat: KH^2PO^4, ausscheidet. Ein Salz der Formel KH^4PO^5 ... scheidet sich aus der sirupartigen Lösung der Komponenten in ...u aus.

Einbasisch-Natriumphosphat: $NaH^2PO^4 + H^2O$, dessen Dar-...g der des Einbasisch-Kaliumphosphats entspricht, kristallisiert bei ... Witterung in rhombischen, sehr leicht löslichen, sauer reagierenden ...

Zweibasisch-Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$.

Molekulargewicht: 358 (*355,61 H = 1; 358,3 O = 16*).

100 Tln., Na: 12,87, H: 0,28, P: 8,65, O: 17,86, H^2O: 60,34 oder ... 17,33, P^2O^5: 19,82, H^2O: 62,85 (Konst.-W.: 2,51, Krist.-W.: 60,34).)

...n.: *Natrum phosphoricum, Natrium phosphoricum, Sal mirabile ...um*, gewöhnliches oder offizinelles phosphorsaures Natrium, zwei-...isisch-phosphorsaures Natrium, einfach-saures Natriumphosphat.

...eschichtliches. Das phosphorsaure Natrium wurde von Hellot ... als verschieden von dem Phosphorsalz, einem bereits von Geber ...rh.) und später von van Helmont (1644) isolierten Bestandteile des ...rkannt. Aus Phosphorsäure stel... dasselbe zuerst Pearson 1787 dar.

...rstellung. Eine beliebige ...nge offizineller Phosphorsäure — ...*dum phosphoricum ex ossibus* ...nn hierzu Verwendung finden — ... einer geräumigen Porzellanschale im Dampfbade erwärmt und als-dann mit so viel Natriumcarbonat versetzt, bis die heiße Lösung eine schwach alkalische Reaktion angenommen hat. Die Flüssigkeit ist hierauf heiß zu filtrieren und zur Kristallisation beiseite zu setzen; die abgeschiedenen Kristalle sind alsdann, nach dem Abtropfen, zwischen Fließpapier, ohne Anwendung von Wärme, zu trocknen. Aus der Mutterlauge sind durch Eindampfen weitere Kristallisationen zu erzielen. 100 Tle. offizineller Phosphorsäure (25 Proz. H^3PO^4) werden zur Neutralisation etwa 73 Tle. kristallisierten Natriumcarbonats erfordern:

$$H^3PO^4 + [Na^2CO^3 + 10H^2O] + H^2O = [Na^2HPO^4 + 12H^2O] + CO^2$$

Phosphorsäure (98 = 392 v. 25 Proz.) — Natriumcarbonat (286) — (358) — Kohlensäureanh.

100 Tle. offizineller Phosphorsäure (25 Proz. H^3PO^4) liefern der Theorie nach 91,3 Tle. Natriumphosphat:

$$H^3PO^4 : [Na^2HPO^4 + 12H^2O] = 100 : x; \quad x = 91{,}32.$$

(392 v. 25 Proz.) — (358)

Im großen wird das Natriumphosphat aus Knochenasche dargestellt. Zu diesem Behufe digeriert man die fein gemahlenen, weiß gebrannten Knochen mit verdünnter Schwefelsäure — 100 Tle. Knochenasche auf 120 Tle. 50 Proz. H^2SO^4 enthaltender Säure —, trennt die Lösung des sauren Calciumphosphats von dem gebildeten Calciumsulfat und sucht dieselbe durch Eindampfen noch möglichst von letzterem zu befreien. Nach nochmaliger Filtration wird die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit, nachdem sie von dem Calciumcarbonat getrennt worden ist, zur Kristallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Kristalle sind durch Umkristallisation aus Wasser zu reinigen:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2 H^2SO^4$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2 CaSO^4$
Neutrales Calciumphosphat		Schwefelsäure		Saures Calciumphosphat		Calciumsulfat

$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2 Na^2CO^3$	=	$2 Na^2HPO^4$	+	$CaCO^3$	+	CO^2	+	H^2O
Saures Calciumphosphat		Natriumcarbonat				Calciumcarbonat		Kohlensäureanh.		

Eigenschaften. Das Zweibasisch-Natriumphosphat kristallisiert in farblosen, monoklinen Säulen, welche an der Luft schnell verwittern. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt bei 16° 1,523. Das Salz löst sich in 6 Tln. Wasser von 15° und in $^2/_5$ Tln. von 100° zu einer farblosen, gegen Lackmus (nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn) schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit, welche Kohlensäureanhydrid in großer Menge absorbiert. Durch die Kohlensäure wird dem Zweibasisch-Natriumphosphat ein Teil des Natriums entzogen, indem einbasisches Phosphat: NaH^2PO^4, und saures Natriumcarbonat: $NaHCO^3$, gebildet werden:

$$Na^2HPO^4 + CO^2 + H^2O = NaH^2PO^4 + NaHCO^3.$$

Der Geschmack des Natriumphosphats ist ein kühlend salziger.

In Alkohol ist das Zweibasisch-Natriumphosphat unlöslich. Über 33° C scheidet sich das Salz aus gesättigten Lösungen in nicht verwitternden Kristallen ab, welche 7 Mol. Kristallwasser enthalten.

Das gleiche Salz: $Na^2HPO^4 + 7 H^2O$, wird erhalten, wenn die mit 12 Mol. Wasser kristallisierte Verbindung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft aufbewahrt wird, indem dieselbe hierbei 5 Mol. ihres Kristallwassers abgibt. Durch längeres Trocknen bei 100° verliert das Zweibasisch-Natriumphosphat das gesamte Kristallwasser. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft nimmt jedoch das wasserfreie Salz allmählich wieder 7 Mol. Wasser auf und geht infolgedessen in die luftbeständige Verbindung: $Na^2HPO^4 + 7 H^2O$, über.

Die wässerige Lösung des Zweibasisch-Natriumphosphats gibt mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Metalle Niederschläge der entsprechenden Phosphate. Silbernitrat veranlaßt eine gelbe Fällung von Silberphosphat: Ag^3PO^4, dabei nimmt die Mischung infolge Abspaltung von Salpetersäure eine saure Reaktion an:

$$Na^2HPO^4 + 3 AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2 NaNO^3 + HNO^3.$$

Das Zweibasisch-Natriumphosphat schmilzt bei 40° C in seinem Kristallwasser. Erhitzt man das Salz längere Zeit auf 200° oder kurze Zeit zur gelinden Rotglut, so verwandelt es sich in Natriumpyrophosphat: $Na^4P^2O^7$, welches dann mit Silberlösung einen rein weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, liefert, ohne daß die Lösung dabei saure Reaktion annimmt:

$$2 Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7,$$
$$Na^4P^2O^7 + 4 AgNO^3 = Ag^4P^2O^7 + 4 NaNO^3.$$

Spezifisches Gewicht wässeriger Natriumphosphatlösungen bei 19° C nach Schiff:

Proz. ($Na^2HPO^4 + 12 H^2O$):	2	4	6	8	10	12
Spezifisches Gewicht: . . .	1,0083	1,0161	1,0250	1,0332	1,0418	1,0503.

ung. Das Natriumphosphat dient zu arzneilichen Reagens, zur Darstellung von Natriumpyrophosphat, von Phos|haten, sowie in der Färberei.

rüfung. Die normale Beschaffenheit des offizinellen Natriumphosphats ch, außer durch vorstehende Merkmale, noch durch folgendes Ver- Das Salz sei in Wasser klar löslich; die wässerige Lösung desselben bensowenig wie das Salz selbst, bei Zusatz einer Säure (Salzsäure tersäure) ein Aufbrausen — Natriumcarbonat. — Durch einige Phenolphtaleïnlösung erleide die wässerige Natriumphosphatlösung ine oder doch nur eine sehr schwache Rotfärbung.

eine Probe der wässerigen Lösung des Natriumphosphats (1:20) werde usatz von Salpetersäure und Silbernitratlösung — Chlornatrium —, von Salzsäure und Chlorbaryumlösung — Natriumsulfat — gar nicht ch erst nach einigen Minuten sehr wenig getrübt.

stalle. Sättigt man die konzentrierte wässerige Lösung des Natrium- ts, nachdem sie zuvor mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, mit lwasserstoff, so zeige sich auch bei längerem Stehen keine farbige , ebensowenig werde dieselbe auf Zusatz von Schwefelammonium it.

sen. Soll das Natriumphosphat noch speziell auf Arsen geprüft so kann dies in folgender Weise geschehen: 1 g des zu prüfenden, ntwässerten und dann zerriebenen Salzes werde durch Schütteln in ttendorfschem Reagens (s. S. 515) gelöst und diese Lösung eine ng beiseite gestellt. Es mache si h keine Braunfärbung der Lösung schiedenem Arsen bemerkbar.

utrales oder Dreibasisch-Natriumphosphat: Na^3PO^4 $+ 12H^2O$, bildet sechsseitige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung desselben absorbiert schnell Kohlensäureanhydrid, unter Bildung von Natriumcarbonat und Zweibasisch-Natriumphosphat.

Einbasisch-Ammoniumphosphat: $(NH^4)H^2PO^4$, kristallisiert in Quadratoktaedern.

Zweibasisch-Ammoniumphosphat: $(NH^4)^2HPO^4$.

Molekulargewicht: 132 *(131,15 H = 1; 132,15 O = 16).*

(In 100 Tln., N: 21,25, H: 6,86, P: 23,46, O: 48,43 oder $(NH^4)^2O$: 39,45, H^2O: 6,82, P^2O^5: 53,73.)

Syn.: *Ammonium phosphoricum*, offizinelles phosphorsaures Ammoniak, Zweibasisch-phosphorsaures Ammonium.

Darstellung. Das Ammoniumphosphat wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Phosphorsäure, welche man zuvor mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gemacht hat. Während des Eindampfens ist es jedoch erforderlich, die Flüssigkeit beständig durch zeitweiligen Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch zu halten:

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{H^3PO^4} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{2NH^4.OH} = \underset{\text{Ammoniumphosphat}}{(NH^4)^2HPO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{2H^2O}$$

100 Tle. offizineller, 25 Proz. H^3PO^4 enthaltender Phosphorsäure müssen theoretisch 33,6 Tle. Zweibasisch-Ammoniumphosphat liefern:

$$\underset{(98 = 392 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{H^3PO^4} : \underset{(132)}{(NH^4)^2HPO^4} = 100 : x; \quad x = 33,6.$$

Eigenschaften. Das Zweibasisch-Ammoniumphosphat kristallisiert in großen, farblosen, monoklinen Kristallen, welche leicht in Wasser (1:4 bei 15°) löslich sind. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt 1,619 bei 15°. Bei der Aufbewahrung erleiden die Kristalle langsam eine teilweise Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und einbasisches, sauer reagierendes Salz gebildet wird:

$$(NH^4)^2HPO^4 = NH^3 + (NH^4)H^2PO^4.$$

Schneller wird diese Umwandlung durch Kochen der wässerigen Lösung bewirkt. Geglüht, hinterläßt das Salz, ebenso wie die beiden übrigen Ammoniumphosphate, Metaphosphorsäure:

$$(NH^4)^2HPO^4 = 2NH^3 + H^2O + HPO^3.$$

Die Prüfung des Ammoniumphosphats ist entsprechend der des Natriumphosphats auszuführen.

Neutrales Ammoniumphosphat: $(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$, findet sich bisweilen im Guano; es bildet kleine, nadel- oder säulenförmige Kristalle.

Natrium-Ammoniumphosphat: $Na(NH^4)HPO^4 + 4H^2O$.

Molekulargewicht: 209 *(207,62 H = 1; 209,2 O = 16).*

(In 100 Tln., Na: 11,02, N: 6,71, H: 2,41, P: 14,82, O: 30,59, H^2O: 34,45 oder Na^2O: 14,84, $(NH^4)^2O$: 12,46, P^2O^5: 33,94, H^2O: 38,76, {Konst.-W.: 4,31, Krist.-W.: 34,45}.)

Syn.: *Sal microcosmicum*, Phosphorsalz.

Vorkommen. Das Phosphorsalz findet sich im Guano (Starcorit) und im Harn (s. S. 343), welcher in Fäulnis übergegangen ist.

Darstellung. Behufs Bereitung dieses Salzes neutralisiere man in einer Porzellanschale 10 Tle. offizineller, 25 proz. Phosphorsäure, welche man zuvor auf die Hälfte etwa eingedampft hat, mit Ammoniakflüssigkeit, löse dann in dieser Flüssigkeit 9,1 Tle. zerriebenen, kristallisierten Natriumphosphats: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$, auf, und füge noch Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion zu. Nach der Filtration wird die Lösung zur Kristallisation beiseite gesetzt; die abgeschiedenen Kristalle sind schließlich nach dem Abtropfen zwischen Fließpapier zu trocknen:

a) $H^3PO^4 + 2NH^4.OH = 2H^2O + (NH^4)^2HPO^4$
Phosphorsäure Ammoniumhydroxyd Zweibas. Ammoniumphosphat

b) $Na^2HPO^4 + (NH^4)^2HPO^4 = 2Na(NH^4)HPO^4$
Zweibas.-Natriumphosph. Zweibas.-Ammoniumphosph. Phosphorsalz.

An Stelle von 9,1 Tln. $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ kann man auch 10 Tle. offizineller Phosphorsäure, welche in der Wärme mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht ist, anwenden.

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen mit etwas Ammoniakflüssigkeit eine weitere Kristallisation von Phosphorsalz. Auch durch Auflösen von 6 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphat mit 1 Tl. Chlorammonium in 2 Tln. heißen Wassers und Erkaltenlassen der Flüssigkeit läßt sich das Phosphorsalz erhalten (Berzelius):

$Na^2HPO^4 + NH^4Cl = Na(NH^4)HPO^4 + NaCl$
Zweibas.-Natriumphosph. Chlorammon. Phosphorsalz Chlornatr.

Das gleichzeitig gebildete Chlornatrium bleibt größtenteils in der Mutterlauge. Soll das auf diese Weise erhaltene Phosphorsalz von beigemengtem

Chlornatrium befreit werden, so ist es aus Wasser, welches etwas Ammoniakflüssigkeit enthält, umzukristallisieren.

Eigenschaften. Das Natrium-Ammoniumphosphat bildet farblose, monokline Kristalle vom spezif. Gew. 1,554 bei 15°, welche in Wasser leicht löslich sind. Erhitzt, schmilzt das Salz leicht und erleidet dabei unter Abgabe von Wasser und Ammoniak eine Zersetzung in Natriummetaphosphat: $NaPO^3$:

$$[Na(NH^4)HPO^4 + 4H^2O] = NaPO^3 + 5H^2O + NH^3.$$

Auf dieser leichten Zersetzung beruht die ausgedehnte Anwendung des Phosphorsalzes zu Lötrohrversuchen (Cronstedt, s. S. 493) — Phosphorsalzperlen. Das dabei erzeugte Natriummetaphosphat besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen; die dabei auftretende, zum Teil sehr charakteristische Färbung der Perle ermöglicht ein Erkennen der betreffenden Metalle. Versetzt man die kalt gesättigte, wässerige Lösung des Phosphorsalzes mit starkem Ätzammoniak, so scheiden sich perlglänzende, leicht zersetzbare Kristalle der Formel $(NH^4)^2NaPO^4 + 4H^2O$ aus.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Phosphorsalzes ergibt sich durch obige Kennzeichen, sowie durch die unter Natriumphosphat angegebenen Merkmale. Es enthalte nur sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen; Silbernitratlösung verursache mithin in der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung (1:20) nur eine schwache Trübung.

Lithiumphosphat: $Li^3PO^4 + \frac{1}{2}H^2O$, scheidet sich als ein weißer, kristallinischer Niederschlag ab beim Vermischen von Lithiumsalz- mit Natriumphosphatlösung. Die Abscheidung ist eine quantitative, wenn man der Mischung noch Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zusetzt, dieselbe dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser und Ammoniakflüssigkeit zu gleichen Teilen aufweicht.

Einbasisch-Lithiumphosphat: LiH^2PO^4, wird beim Eindampfen von Lithiumacetatlösung mit Phosphorsäure in zerfließlichen Kristallen erhalten.

12. Pyrophosphorsaure Salze, Pyrophosphate.

$K^2H^2P^2O^7$	$Na^2H^2P^2O^7 + 6H^2O$	$(NH^4)^2H^2P^2O^7$
Saures Kaliumpyrophosphat	Saures Natriumpyrophosphat	Saures Ammoniumpyrophosphat
$K^4P^2O^7$	$Na^4P^2O^7 + 10H^2O$	$(NH^4)^4P^2O^7$
Neutrales Kaliumpyrophosphat	Neutrales Natriumpyrophosphat	Neutrales Ammoniumpyrophosphat.

Die neutralen Pyrophosphate entstehen durch Neutralisation der Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$, mit den Hydroxyden oder den Carbonaten der Alkalimetalle; das Kalium- und Natriumsalz kann leicht auch durch schwaches Glühen der entsprechenden zweibasischen Phosphate erhalten werden. Die sauren Pyrophosphate werden gebildet durch Lösen der neutralen Salze in Essigsäure und Fällen der Lösung mit Alkohol; das saure Kalium- und Natriumpyrophosphat entsteht auch beim Erhitzen der entsprechenden einbasischen Phosphate auf 213°C (vgl. S. 366).

Beim Glühen gehen die sauren Pyrophosphate in Metaphosphate über. Die Alkaliphosphate erleiden in wässeriger Lösung, ähnlich wie die Phosphate (s. S. 615), eine hydrolytische Spaltung; die Lösungen der neutralen Pyrophosphate reagieren daher schwach alkalisch, die der sauren Pyrophosphate stark sauer.

Neutrales Natriumpyrophosphat: $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$.

Molekulargewicht: 446 (*443,02 H = 1; 446,36 O = 16*).

(In 100 Tln., Na: 20,66, P: 13,89, O: 25,09, H^2O: 40,36 oder Na^2O: 27,83, P^2O^5: 31,81, H^2O: 40,36.)

Syn.: *Natrum pyrophosphoricum, Natrium pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Natron, neutrales pyrophosphorsaures Natrium.

Darstellung. Das Natriumpyrophosphat wird gewonnen durch längeres Erhitzen von verwittertem Zweibasisch-Natriumphosphat — *Natrum phosphoric. offic.* — auf 250° oder schneller durch Erhitzen desselben bis zur schwachen Rotglut, bis eine herausgenommene Probe durch Silbernitratlösung nicht mehr gelb gefärbt wird (Clark):

$$2\,Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O.$$

Der Rückstand ist in heißem Wasser zu lösen und die filtrierte Flüssigkeit zur Kristallisation einzudampfen.

100 Tle. ($Na^2HPO^4 + 12H^2O$) liefern theoretisch 62,29 Tle. ($Na^4P^2O^7 + 10H^2O$):

$$\underset{(716)}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)} : \underset{(446)}{(Na^4P^2O^7 + 10H^2O)} = 100 : x; \quad x = 62,29$$

Eigenschaften. Das Natriumpyrophosphat kristallisiert in großen, farblosen, luftbeständigen, klinorhombischen Säulen. Gelinde erwärmt, verliert das Salz Kristallwasser; bei vermehrter Wärme schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse. In kaltem Wasser löst sich das Natriumpyrophosphat im Verhältnis von 1:10; 100 Tle. Wasser von 10° lösen 6,81, von 20° lösen 10,92 Tle., in heißem Wasser löst es sich nahezu im Verhältnis von 1:1; 100 Tle. Wasser von 100° lösen 93,11 Tle. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung desselben reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. Durch Kochen erleidet dieselbe keine Veränderung. Kupfersulfatlösung scheidet weißes Kupferpyrophosphat: $Cu^2P^2O^7$, aus, welches sich in einem Überschuß von Natriumpyrophosphatlösung mit blauer Farbe löst. Auch auf viele andere, in Wasser unlösliche Pyrophosphate (s. Eisen) wirkt das Natriumpyrophosphat unter Bildung von Doppelsalzen lösend ein. Silbernitratlösung veranlaßt eine rein weiße, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliche Fällung von Silberpyrophosphat: $Ag^4P^2O^7$, — Unterschied von Natriumphosphat.

Prüfung. Die Prüfung des Salzes ist, nachdem man sich von der Identität desselben mit Natriumpyrophosphat durch obiges Verhalten gegen Silbernitrat überzeugt hat, in gleicher Weise wie die des *Natrium phosphoric. offic.* zu bewirken.

Kaliummetaphosphat: KPO^3, und **Natriummetaphosphat:** $NaPO^3$, entstehen durch Glühen der entsprechenden einbasischen Phosphate; letzteres

ühen von Phosphorsalz. Die Metaphosphate existieren in ver-ymeren Modifikationen, welche sich von den Polymeren der äure (s. S. 379) ableiten.

Natriumhypophosphit: $NaH^2PO^2 + H^2O$.

atrum hypophosphorosum, Natrium hypophosphorosum, Hypophosphite de soude, unterphosphorigsaures Natrium.

Darstellung. Dieses Salz wird am geeignetsten durch Zerlegen des ıhypophosphits — siehe dort — mittels Natriumcarbonatlösung, ohne ıng von Wärme, erhalten (H. Rose, Engelhardt, Berlandt):

$$CaH^4(PO^2)^2 + Na^2CO^3 = 2NaH^2PO^2 + CaCO^3.$$

von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrierte, schwach reagierende Flüssigkeit ist bei sehr niedriger Temperatur oder besser ıum über Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen. Durch Lösen ıckstandes in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösung kann z auch kristallisiert erhalten werden.

genschaften. Das Natriumhypophosphit bildet kleine, weiße, tafel-Kristalle, welche sehr hygroskopisch sind. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung des Natriumhypophosphits wirkt luzierend. Beim Kochen wird dieselbe unter Bildung von Natrium-zersetzt. Erhitzt, zersetzt es sich unter Abgabe von sich ent-m Phosphorwasserstoff:

$$2NaH^2PO^2 = Na^2HPO^4 + PH^3.$$

üfung. Das Salz sei weiß und trocken; es löse sich in Wasser einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf, welche durch von Alkohol ebensowenig wie durch Zusatz von verdünnter Chlorcalciumlösung getrübt wird — kohlensaures und phosphorsaures Natrium. Die wässerige Lösung erleide auch durch Zusatz von Ammoniumoxalat keine Trübung — Kalksalz.

Das Kaliumhypophosphit: KH^2PO^2, bildet eine zerfließliche, schwer kristallisierbare Salzmasse. Das Ammoniumhypophosphit: $(NH^4)H^2PO^2$, kristallisiert in hexagonalen Blättchen. Beide Salze entsprechen in der Darstellungsweise und in den Eigenschaften dem Natriumhypophosphit.

13. Arsenigsaure Salze, Arsenite.
(Metarsenite.)

Die Alkalisalze der arsenigen Säure sind nicht durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet; dieselben sind daher nur schwierig im reinen, einheitlichen Zustande darstellbar und infolgedessen auch nur sehr unvollkommen bekannt. Im arzneilichen Gebrauche befindet sich unter dem Namen *Liquor kalii arsenicosi* anscheinend eine Lösung des metarsenigsauren Kaliums, Kaliummetarsenits: $KAsO^2$, welche 1786 von Th. Fowler zuerst dargestellt wurde.

Wird Arsenigsäureanhydrid in möglichst wenig Kalilauge gelöst und die hierbei resultierende Flüssigkeit mit Alkohol überschichtet, so scheidet sich allmählich ein kristallinisches Salz aus, dessen Zusammensetzung der Formel $[KAsO^2 + HAsO^2 + H^2O]$ entsprechen soll (Pasteur). Ein Salz der gleichen Zusammensetzung wird anscheinend auch gebildet, wenn man in siedende, konzentrierte Kaliumcarbonatlösung so lange gepulvertes Arsenigsäureanhydrid einträgt, als sich noch Kohlensäureanhydrid entwickelt, und man hierauf die

erkaltete, vom ausgeschiedenen As^2O^3 abfiltrierte Lösung mit Alkohol überschichtet. Wird dagegen Arsenigsäureanhydrid mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung gekocht, so scheint Kaliummetarsenit: $KAsO^2$, zu entstehen welches aus der genügend konzentrierten Lösung durch Alkohol als sirupdicke Masse abgeschieden wird (Pasteur):

$$As^2O^3 + K^2CO^3 = 2KAsO^2 + CO^2.$$

Kaliumorthoarsenit: K^3AsO^3, entsteht nach Stavenhagen in sternförmig gruppierten, leicht zersetzlichen Nadeln beim Übergießen von Arsenigsäureanhydrid mit alkoholischer Kalilauge (1 : 6).

Liquor kalii arsenicosi.

Syn.: *Solutio arsenicalis Fowleri*, Fowlersche Tropfen.

Darstellung. 1 Tl. zerriebenen, reinen Arsenigsäureanhydrids werde in einem Reagenzglase oder in einem kleinen Kolben mit 1 Tl. reinen Kaliumcarbonats und 2 Tln. Wasser so lange gekocht, bis eine klare Lösung erzielt ist. Die auf diese Weise gewonnene Lösung ist hierauf mit 40 Tln. Wasser zu verdünnen, nach dem Erkalten mit 10 Tln. Weingeist und 5 Tln. Lavendelspiritus zu mischen und mit noch so viel Wasser zu versetzen, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 100 Tle. beträgt. 100 Tle. *Liquor kalii arsenicosi* enthalten somit 1 Tl. Arsenigsäureanhydrid: As^2O^3.

Der Alkoholzusatz soll die Haltbarkeit der Lösung erhöhen, da ohne denselben die Fowlersche Lösung bei längerer Aufbewahrung einen Teil ihres Arsengehalts verlieren kann (Bildung von Arsenwasserstoff durch Pilzvegetation). Alte, in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrte Fowlersche Lösung enthält bisweilen auch etwas Kaliumarsenat.

Die Fowlersche Lösung bildet nach obiger Vorschrift (*Pharm. germ., Ed. IV*) eine klare, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Auf Zusatz von Salzsäure im Überschuß werde sie nicht gelb gefärbt oder gefällt: Schwefelarsen. Der Gehalt an As^2O^3 ergibt sich leicht durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (12,7 g Jod : 1000 ccm), von welcher 1 ccm 0,00495 g As^2O^3 entspricht (vgl. S. 389). Zu diesem Behufe messe man 5 ccm der Fowlerschen Lösung ab, verdünne dieselbe mit 20 ccm Wasser, füge der Mischung 1 g zerriebenen Natriumbicarbonats, sowie einige Tropfen Stärkelösung zu und lasse dann unter Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zufließen, bis die Mischung bleibend blau gefärbt ist. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung $\times$ 0,00495 ergeben sodann die Menge von As^2O^3, welche in den angewendeten 5 ccm (annähernd = 5 g) Fowlerscher Lösung enthalten war.

Natriummetarsenit: $NaAsO^2$, soll in der Bereitungsweise und in den Eigenschaften dem Kaliummetarsenit entsprechen (Pasteur). Ähnliches gilt von dem *Liquor natrii arsenicosi.*

Ammoniummetarsenit: $NH^4.AsO^2$, soll sich nach Luynes in nadelförmigen Kristallen abscheiden, wenn eine bei 70 bis 80° C bereitete Lösung von As^2O^3 in Ammoniakflüssigkeit erkaltet (?). Beim Verdunsten einer solchen Lösung verbleibt nur Arsenigsäureanhydrid.

14. Arsensaure Salze, Arsenate.

Die arsensauren Salze der Alkalimetalle gleichen in ihrer Zusammensetzung sowohl, als auch in ihrer Darstellung den phosphorsauren Salzen, mit denen sie isomorph sind (Mitscherlich).

Einbasisch-Kaliumarsenat: KH^2AsO^4 (Macquersches Salz), wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsteile Arsenigsäureanhydrid und Kaliumnitrat, Auflösen der Schmelze in Wasser und Eindampfen zur Kristallisation. Farblose, luftbeständige, quadratische Kristalle. Die Verbindungen K^2HAsO^4 und K^3AsO^4 sind schwer kristallisierbar.

Einbasisch-Natriumarsenat: $NaH^2AsO^4 + H^2O$, bildet farblose, sehr leicht lösliche, rhombische Kristalle.

Zweibasisch-Natriumarsenat: $Na^2HAsO^4 + 12H^2O$ (durch Neutralisieren von Arsensäure mit Natriumcarbonat zu bereiten), scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung seiner Lösung unter 18° C in leicht verwitternden, monoklinen Säulen aus; über 20° scheidet sich das Natriumarsenat in nicht verwitternden, nur 7 Mol. Kristallwasser enthaltenden Kristallen aus.

Dreibasisch-Natriumarsenat: $Na^3AsO^4 + 12H^2O$ (durch Eindampfen von Arsensäure mit überschüssiger Natronlauge zu erhalten), bildet leicht lösliche, alkalisch reagierende, luftbeständige Kristalle.

Zweibasisch-Ammoniumarsenat: $(NH^4)^2HAsO^4$, monokline Kristalle, durch Versetzen einer konzentrierten Arsensäurelösung mit so viel Ammoniak, daß sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder löst, und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung zu erhalten. Durch Zusatz von so viel Arsensäure, als in dem zweibasischen Arsenat bereits enthalten ist, wird einbasisches Arsenat: $(NH^4)H^2AsO^4$, durch Zusatz von starkem Ätzammoniak im Überschuß dagegen das neutrale Arsenat: $(NH^4)^3AsO^4 + 3H^2O$, gebildet.

15. Antimonsaure Salze, Antimoniate.

Die Alkalisalze der Antimonsäure sind zum Teil nur sehr wenig bekannt.

Kaliummetantimoniat: $KSbO^3$.

Molekulargewicht: 207,3 (*205,8 H = 1; 207,35 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 18,88, Sb: 57,97, O: 23,15 oder K^2O: 22,74, Sb^2O^5: 77,26.)

Syn.: *Kali stibicum*, *Antimonium diaphoreticum ablutum*, metantimonsaures Kalium.

Darstellung. 1 Tl. sehr fein gepulverten Antimons werde innig mit 4 Tln. Kaliumnitrat gemischt und alsdann das Gemenge in einen zum Glühen erhitzten Tiegel in kleinen Portionen eingetragen. Mit dem Eintragen einer neuen Portion ist jedesmal so lange zu warten, bis die graue Farbe der zuvor eingetragenen Portion verschwunden ist. Ein Bedecken des Tiegels beschleunigt die Einwirkung. Ist die ganze Menge des Gemisches in den Tiegel allmählich eingetragen worden, so glühe man dasselbe noch einige Zeit, nehme dann die breiartige Masse mit einem blanken eisernen Spatel heraus, zerreibe dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser zu einem feinen Pulver und wasche letzteres schließlich so lange mit kaltem Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit mittels Schwefelsäure und Eisenvitriol (siehe unten) keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist (Frémy).

Die nach dem Verpuffen in dem Tiegel zurückbleibende, aus einem Gemenge von metantimonsaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Kalium bestehende Masse führte früher den Namen *Antimonium diaphoreticum non ablutum*: unausgewaschener, schweißtreibender Spießglanz.

100 Tle. Antimon liefern theoretisch 172,4 Tle. Kaliummetantimoniat: $KSbO^3$.



Eigenschaften. Das Kaliummetantimoniat bildet ein weißes, nicht schmelzbares Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Kocht man dasselbe jedoch längere Zeit mit Wasser, so löst es sich allmählich auf, indem es sich in ein wasserhaltiges Salz verwandelt. Letztere Verbindung scheidet sich beim Eindampfen jener wässerigen Lösung bis zur Sirupkonsistenz in körnigen Kristallen oder als eine gummiartige Masse ab. Die Zusammensetzung letzterer Verbindung entspricht (bei 100° getrocknet) der Formel $2 KSbO^3 + 3 H^2O = 2 KH^2SbO^4 + H^2O$ (v. Knorre). Aus letzterer Verbindung wird die Gesamtmenge des Wassers erst durch Glühen ausgetrieben. Bei 185° C getrocknet, entspricht sie der Formel $KSbO^3 + H^2O = KH^2SbO^4$. Leitet man in die wässerige Lösung des Salzes $2 KSbO^3 + 3 H^2O$ Kohlensäureanhydrid ein, so scheidet sich ein starker, weißer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) der Formel ($2 K^2O$, $3 Sb^2O^5 + 7 H^2O$) oder ($4 KSbO^3 + 2 HSbO^3 + 6 H^2O$) entspricht (v. Knorre).

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des Kaliummetantimoniats charakterisiert sich außer durch vorstehend erörtertes Verhalten noch durch folgende Reaktionen:

Antimonoxyd. Eine Probe des zu prüfenden Salzes (1 bis 2 g) zeige beim Digerieren mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung. Eine Schwarzfärbung, von reduziertem Silber herrührend, würde auf die Anwesenheit von Antimonoxyd hinweisen.

Kaliumnitrat. Eine weitere Probe (1 g) des Präparates werde mit etwas Wasser in einem Reagenzglase angeschüttelt, dem Gemisch ein gleiches Volum konzentrierter Schwefelsäure zugefügt und die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten bemerkbar.

Kaliumpyroantimoniat. Schmilzt man das Kaliummetantimoniat oder auch die freie Metantimonsäure mit einem Überschuß von Kaliumhydroxyd (1:3), so entsteht neutrales Kaliumpyroantimoniat: $K^4Sb^2O^7$:

$$2 KSbO^3 + 2 KOH = K^4Sb^2O^7 + H^2O.$$

Letzteres Salz ist jedoch nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd beständig. Schon durch Kochen mit viel Wasser und Eindampfen der Lösung wird es in saures Kaliumpyroantimoniat: $K^2H^2Sb^2O^7$, zerlegt.

Das saure Kaliumpyroantimoniat scheidet sich aus der wässerigen Lösung, namentlich nach dem Vermischen derselben mit $^1/_2$ Volum starken Alkohols, allmählich, mit 4 Mol. Kristallwasser: $K^2H^2Sb^2O^7 + 4 H^2O$, als ein körnig-kristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver ab. Eine wässerige Lösung des sauren Kaliumpyroantimoniats findet Verwendung als Reagens auf Natrium, indem letzteres allmählich aus seinen Salzen in Gestalt von saurem Natriumpyroantimoniat: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6 H^2O$, welches in Wasser ganz unlöslich ist, abgeschieden wird[1]). Das aus siedender Lösung abgeschiedene saure Natriumpyroantimoniat enthält nach v. Knorre nur 5 Mol. H^2O: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 5 H^2O$. Saures Natriumpyroantimoniat ist ein

[1]) Es ist noch unentschieden, ob die als Salze der Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$, bezeichneten Verbindungen nicht etwa als saure Salze der Antimonsäure: H^3SbO^4, anzusehen sind. Es würde alsdann das neutrale pyroantimonsaure Kalium: $K^4Sb^2O^7 + H^2O$, als zweibasisch-antimonsaures Kalium: K^2HSbO^4, das saure pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 4 H^2O$, und das saure pyroantimonsaure Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6 H^2O$, als einbasisch-antimonsaures Kalium: $2 (KH^2SbO^4) + 3 H^2O$, und als einbasisch-antimonsaures Natrium: $2 (NaH^2SbO^4) + 5 H^2O$, zu bezeichnen sein.

Bestandteil des *Kermes minerale* (s. S. 434); es wird auch gebildet beim Kochen von Antimonpentasulfid mit Natronlauge, beim Behandeln einer Lösung von Antimonoxyd, Brechweinstein oder Antimontrichlorid in Natronlauge mit Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumdichromat, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat), sowie anscheinend auch beim Stehenlassen einer Lösung von Antimontrisulfid in Natronlauge an der Luft.

16. Borsaure Salze, Borate.

Die Alkaliborate leiten sich teils von der Metaborsäure: HBO^2, teils von der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$, ab. Das neutrale Kaliummetaborat: KBO^2, und das neutrale Natriummetaborat: $NaBO^2 + 4H^2O$, entstehen durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Borsäureanhydrid und Alkalicarbonat. Die Salze der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$:

$K^2B^4O^7 + 5H^2O$	$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$	$(NH^4)^2B^4O^7 + 4H^2O$
Kaliumpyroborat	Natriumpyroborat	Ammoniumpyroborat

werden durch Neutralisation oder durch Übersättigung (das Kalium- und Ammoniumsalz) der wässerigen Borsäurelösung mit Alkalihydroxyd gebildet.

Die Alkaliborate werden in wässeriger Lösung stark hydrolytisch in Borsäure und alkalireicheres Borat, bzw. Alkalihydroxyd gespalten; die wässerigen Boratlösungen reagieren daher alkalisch.

Kaliumpyroborat: $K^2B^4O^7 + 5H^2O$, bildet leicht lösliche, alkalisch reagierende, prismatische Kristalle.

Natriumpyroborat: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$.

Molekulargewicht: 382 *(379,32 H = 1; 382,26 O = 16).*

(In 100 Tln., Na: 12,06, B: 11,51, O: 29,30, H^2O: 47,13 oder Na^2O: 16,24, B^2O^3: 36,63, H^2O: 47,13.)

Syn.: *Natrium biboricum*, *Natrium biboracicum*, ***Natrum biboracicum***, **Borax**, offizinelles borsaures Natrium, Natriumborat, pyroborsaures Natrium.

Geschichtliches. Obschon das Wort Borax sich bereits in den Schriften Gebers (8. Jahrhundert) findet, so scheint doch die Kenntnis dieses Salzes erst einer bei weitem späteren Periode anzugehören. Angewendet und in den Handel gebracht wurde der Borax zuerst im 15. Jahrhundert von den Venezianern: Venezianischer Borax. Aus seinen Bestandteilen wurde der Borax zuerst 1748 von Baron dargestellt.

Vorkommen. Der Borax findet sich gelöst in vielen kalifornischen, asiatischen und algerischen Seen — Boraxseen —, ferner im festen Zustande als Tinkal: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, in Tibet, Indien, Persien, Bolivia, Nevada, Kalifornien usw.

Darstellung. Früher bildete der natürliche Borax, der **Tinkal**, das ausschließliche Material zur Gewinnung des reinen Salzes. Derselbe wurde zunächst durch Waschen mit verdünnter Natronlauge oder durch Behandeln mit Kalkmilch von anhaftender, von den tibetanischen Sammlern zur Verhütung der Verwitterung und des Zerfallens der Kristalle zugesetzter Fettsubstanz befreit und dann aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas

Natriumcarbonat, umkristallisiert. Der in Kalifornien und in Nevada in ausgedehnten Lagerstätten in einer Tiefe von 0,2 bis 0,5 m vorkommende natürliche Borax wird durch einfaches Auslaugen des Rohmaterials mit heißem Wasser und Eindampfen der geklärten Lösungen gewonnen.

Bei weitem größere Mengen von Borax werden durch Neutralisation der in Toskana gewonnenen oder der durch Zerlegung des kleinasiatischen Pandermits: $Ca^2B^6O^{11} + 6H^2O$, des Staßfurtits, des Boracits usw mit Salzsäure erhaltenen Borsäure mit Natriumcarbonat erzeugt:

$$\underset{\text{Borsäure}}{4H^3BO^3} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Borax}}{Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser.}}{6H^2O}$$

Die größten Mengen des in Deutschland verbrauchten Borax werden jetzt in Hamburg durch Kochen des Boronatrocalcits: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O(16H^2O)$, mit einer entsprechenden Menge Natriumcarbonatlösung gewonnen:

$$\underset{\text{Boronatrocalcit}}{[2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O]} + \underset{\text{Natriumcarbon.}}{2Na^2CO^3} = \underset{\text{Borax}}{3Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Calciumcarb.}}{2CaCO^3} + 18H^2O$$

Der Boronatrocalcit, schlechtweg Borkalk genannt, findet sich in großen Lagern in Nevada und Kalifornien, an der Grenze der Salpeterfelder Südamerikas, sowie besonders auf dem Hochplateau der Kordilleren im Norden Chiles (Maricunga, Pedernal usw.). Ein mächtiges Lager von besonders reinem Boronatrocalcit findet sich in Ascotan, etwa 90 englische Meilen von dem chilenischen Hafen Antofagasta entfernt. Von hier stammt fast der ganze in Hamburg verarbeitete Boronatrocalcit. Letzterer wird zur Verarbeitung auf Borax grob gemahlen, in großen Kesseln mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser angerührt und, nachdem die Mischung durch einströmenden Wasserdampf zum Sieden erhitzt ist, mit Soda im geringen Überschuß versetzt. Die erzielten, von dem Calciumcarbonat durch Filterpressen getrennten Laugen werden nach dem Klären in eisernen Kästen der Kristallisation überlassen. Der ausgeschiedene Rohborax wird durch Umkristallisieren gereinigt. Die Mutterlangen des Rohborax liefern beim weiteren Eindampfen Natriumsulfat (durch Umsetzung des im rohen Boronatrocalcit enthaltenen Calciumsulfats durch Soda entstanden), welches nur etwa 10 Proz. Borax enthält. Diese Kristallisationen werden bei ganz gelinder Wärme unter Umrühren geschmolzen, wobei sich der Borax in harten Stücken ausscheidet, so daß das in seinem Kristallwasser geschmolzene Natriumsulfat abgelassen werden kann.

Eigenschaften. Der Borax kristallisiert gewöhnlich in monoklinen Prismen, welche 10 Mol. Kristallwasser enthalten: — Gewöhnlicher oder prismatischer Borax. — An trockener Luft verwittern die Kristalle nur sehr oberflächlich; bei 98° verliert derselbe etwa 26 Proz. an Gewicht. Dieselben lösen sich in 20 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in $^1/_2$ Tl. von 100°.

100 Tle. Wasser lösen an kristallisiertem Salze: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41	40,43	57,85	76,19	119,66	201,43 Tle.

Das spezifische Gewicht des prismatischen Borax beträgt 1,75.

Läßt man den Borax aus einer konzentrierten, über 60° warmen Lösung kristallisieren, so entsteht ein Salz, welches nur 5 Mol. Kristallwasser: $Na^2B^4O^7 + 5H^2O$, enthält. Die Kristallform dieses Salzes

ist eine andere als die des gewöhnlichen Borax, indem es reguläre Oktaeder bildet — Oktaedrischer Borax. — Das spezifische Gewicht derselben beträgt 1,815. Bei längerem Liegen an feuchter Luft verwandelt sich das oktaedrische Salz wieder in das prismatische.

Erhitzt man beide Salze, so blähen sie sich zunächst stark auf und verwandeln sich, indem sie das Kristallwasser abgeben, ohne zu schmelzen, in eine weiße, poröse Masse: — Gebrannter Borax. — Setzt man alsdann das Erhitzen noch weiter fort, so schmilzt die Masse bei 878° C und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase: $Na^2B^4O^7$: — Boraxglas. — Dieses geschmolzene Salz besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, und gibt dabei mit vielen derselben charakteristische Färbungen, welche zur Erkennung der betreffenden Metalle benutzt werden: — Boraxperlenreaktion. — Auf der Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, beruht auch die Anwendung des Borax zum Löten der Metalle. Streut man auf die Oberfläche der zu lötenden Metalle, nachdem dieselben zuvor genügend erhitzt sind, etwas Boraxpulver, so werden hierdurch die vorhandenen Metalloxyde gelöst und auf diese Weise oxydfreie Flächen hergestellt.

Die wässerige Lösung beider Boraxsorten reagiert schwach alkalisch. Mineralsäuren zersetzen dieselbe und machen Borsäure frei, welche alsdann durch die Grünfärbung der Alkoholflamme und die Braunfärbung des Curcumapapiers erkannt werden kann (s. Borsäure).

Eine kalt gesättigte wässerige Boraxlösung absorbiert reichliche Mengen von Kohlensäureanhydrid und von Schwefelwasserstoff, indem sich freie Borsäure und saures Natriumcarbonat, bezüglich Schwefelnatrium bildet. Auch andere Stoffe, welche sich leicht mit Natrium verbinden, wie Chlor, Brom, Jod, Arsenigsäureanhydrid, Salicylsäure, besitzen die Fähigkeit, dem Borax das Natrium zu entziehen.

Schon durch starke Verdünnung mit Wasser und noch mehr durch Verdünnung mit Alkohol erleidet die wässerige Boraxlösung eine teilweise Zersetzung in freie Borsäure und alkalireichere, stark alkalisch reagierende Verbindungen. Setzt man z. B. zu einer konzentrierten, wässerigen Boraxlösung etwas Lackmustinktur und so viel verdünnte Essigsäure, daß sich die Mischung eben rötet, so erscheint die Blaufärbung wieder, wenn man die Flüssigkeit stark mit Wasser oder Alkohol verdünnt. Derselbe Farbenwechsel wird durch Erwärmen hervorgerufen, indessen geht nach dem Abkühlen die Färbung wieder in Rot über:

$$Na^2B^4O^7 + 3H^2O = 2H^3BO^3 + 2NaBO^2.$$

Baryum- und Calciumsalze, sowie Silbernitrat werden durch Boraxlösung gefällt, nicht dagegen Magnesiumsulfatlösung. Wird letztere Lösung jedoch mit überschüssiger Boraxlösung gekocht, so scheidet sich Magnesiumhydroxyd aus, welches sich beim Erkalten allmählich wieder auflöst.

Wird 1 Mol. Borax mit 1 Mol. Natriumcarbonat geschmolzen, so wird unter Entwickelung von CO^2 Natriummetaborat: $NaBO^2$,

gebildet; letzteres scheidet sich aus der wässerigen Lösung der Schmelze in säulenförmigen Kristallen: $NaBO^2 + 4 H^2O$, aus.

Anwendung. Der Borax dient zum Löten (s. oben), zur Herstellung von Glasflüssen, Email, Porzellanglasur, zum Steifen und Glänzen der Wäsche, als Flußmittel, Konservesalz, Arzneimittel usw.

Prüfung. Der Borax bilde farblose, in Wasser klar lösliche Kristalle oder kristallinische Stücke. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung (1 : 25) zeige kein Aufbrausen: Natriumcarbonat, ferner werde sie durch Schwefelwasserstoff nicht verändert — Metalle —, ebenso werde sie auf Zusatz von Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur erst nach längerer Zeit sehr wenig getrübt — Natriumsulfat.

Durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung erleide die Boraxlösung (1:25) keine Trübung — Calcium-, Magnesiumsalze —; durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung werde keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung hervorgerufen — Chlornatrium —; ein Zusatz von Ammoniumoxalat verändere die wässerige Lösung (1:25) nicht — Calciumverbindungen.

Ferrocyankaliumlösung rufe in der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Boraxlösung (1:25) nicht sofort eine Blaufärbung hervor: Eisen.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Natriumborats, bzw. des Gehaltes des käuflichen Borax an Borsäure wäge man etwa 5 g einer Durchschnittsprobe genau ab, löse diese Menge zu 250 ccm in Wasser auf und verwende 50 ccm dieser Lösung zur Titration. Zu letzterem Zwecke füge man wenige Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (s. Pottasche) als Indikator zu und lasse so viel $^1/_2$-Normal-Salzsäure (aus 25 ccm Normal-Salzsäure und 25 ccm Wasser ex tempore zu bereiten) zufließen, bis die blasse Gelbfärbung eben in Nelkenrot übergeht. Nach der Gleichung:

$$[Na^2B^4O^7 + 10 H^2O] + 2 HCl = 2 NaCl + 4 H^3BO^3 + 5 H^2O$$

382	71	248
0,191	0,0365	0,124
0,0955	0,01825	0,062

entspricht 1 ccm $^1/_2$-Normal-Salzsäure (= 0,01825 g HCl) 0,0955 g $[Na^2B^4O^7 + 10 H^2O]$, bzw. 0,062 g H^3BO^3.

17. Kohlensaure Salze, Carbonate.

$KHCO^3$	$NaHCO^3$	$(NH^4)HCO^3$	
Saures Kaliumcarbonat	Saures Natriumcarbonat	Saures Ammoniumcarbonat	
K^2CO^3	$Na^2CO^3 + 10 H^2O$	$(NH^4)^2CO^3$	Li^2CO^3
Neutrales Kaliumcarbonat	Neutrales Natriumcarbonat	Neutrales Ammoniumcarbonat	Lithiumcarbonat
$K^2CO^3 + 2 KHCO^3 + 3 H^2O$		$Na^2CO^3 + NaHCO^3 + 2 H^2O$	
Kaliumsesquicarbonat		Natriumsesquicarbonat.	

Die Carbonate der Alkalimetalle werden durch Wasser stark hydrolytisch gespalten; ihre Lösungen reagieren daher stark alkalisch (siehe S. 118). Bei den Bicarbonaten erfolgt eine hydrolytische Spaltung in größerem Umfange erst in verdünnter Lösung; in kalt gesättigter Lösung zeigen dieselben bei 0° keine, bei 15° kaum eine alkalische Reaktion.

Saures Kaliumcarbonat: $KHCO^3$.

Molekulargewicht: 100,1 *(99,41 H = 1; 100,16 O = 16).*

(In 100 Tln., K: 39,10, H: 1,0, C: 11,98, O: 47,92 oder K^2O: 47,07, H^2O: 9,0, CO^2: 43,93.)

Syn.: *Kali bicarbonicum, Kalium bicarbonicum, Kali carbonicum acidulum,* doppeltkohlensaures Kalium, saures kohlensaures Kalium, Monokaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat.

Geschichtliches. Das saure Kaliumcarbonat ist zuerst von Cartheuser (1757) durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Kaliumcarbonatlösung dargestellt worden. Cavendish und später Bergmann (1774) bereiteten dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure in Kaliumcarbonatlösung.

Darstellung. Das saure Kaliumcarbonat wird bereitet durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine konzentrierte Lösung von neutralem Kaliumcarbonat, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Magnesiumsulfatlösung nicht mehr getrübt wird. Es scheiden sich hierbei bereits aus der Flüssigkeit Kristalle von saurem Kaliumcarbonat aus, welche man abtropfen läßt und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50° C in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknet. Aus der abfließenden Lösung können durch Abdampfen bei mäßiger Wärme (unter 60° C) und Abkühlen der Lauge weitere Kristallisationen erzeugt werden.

Um die Aufnahme des Kohlensäureanhydrids zu beschleunigen, läßt man bei der Darstellung im großen die zu sättigende Lösung von Kaliumcarbonat über Bimsstein oder Koksstücke fließen, welche sich in einem zylindrischen Gefäße befinden:

$$K^2CO^3 + CO^2 + H^2O = 2KHCO^3.$$

Bei dieser Aufnahme von Kohlensäureanhydrid findet eine Entwickelung von Wärme statt, welche die Bildung des sauren Kaliumcarbonats fördert, solange die Temperatur 60° nicht wesentlich überschreitet.

Das saure Kaliumcarbonat kann im kleinen auch in folgender Weise erhalten werden: 1 Tl. gereinigtes Kaliumcarbonat wird in der $1^1/_2$fachen Menge kalten Wassers gelöst, hierauf in die filtrierte Lösung $^1/_2$ Tl. zerkleinertes käufliches Ammoniumcarbonat eingetragen und die Mischung bis zur Lösung desselben gelinde erwärmt. Beim Erkalten der Flüssigkeit und namentlich bei längerem Stehen derselben an einem kühlen Orte (24 Stunden) scheiden sich reichliche Mengen von Kristallen des sauren Kaliumcarbonats ab. Die Kristalle sind, nach dem möglichst vollständigen Abtropfen auf einem Trichter, mit wenig kaltem, destilliertem Wasser abzuspülen und dann bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat noch eine weitere Kristallisation von saurem Kaliumcarbonat erzielt werden.

Eigenschaften. Das saure Kaliumcarbonat bildet farblose, luftbeständige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 3,5 Tln. kalten Wassers mit sehr schwach alkalischer Reaktion lösen. Diese Lösung besitzt einen schwach alkalischen und zugleich salzigen Geschmack.

100 Tle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24 Tle. $KHCO^3$.

In Alkohol löst sich das Salz im Verhältnis von 1:2000. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt 2,158. Magnesiumsalze werden durch die wässerige Lösung des sauren Kaliumcarbonats, zum Unterschied von der des neutralen Kaliumcarbonats, nicht gefällt. Beim Erhitzen des Salzes auf 100° oder beim Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet dasselbe allmählich eine Zersetzung in Kohlensäureanhydrid, Wasser und neutrales Salz:

$$2\,KHCO^3 = K^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Diese Zersetzung findet sehr schnell statt, wenn das trockene saure Kaliumcarbonat auf 200° oder darüber erhitzt wird.

Beim Abdampfen und Kristallisierenlassen größerer Mengen von Kaliumbicarbonatlösung scheiden sich bisweilen farblose, luftbeständige, monokline Kristalle von Kaliumsesquicarbonat: $K^2CO^3 + 2KHCO^3 + 3H^2O$, aus (Rammelsberg).

Anwendung. Das saure Kaliumcarbonat dient zur Darstellung des reinen Kaliumcarbonats und findet auch häufig an Stelle des letzteren Verwendung.

Prüfung. Das saure Kaliumcarbonat werde nur in trockenen, wohlausgebildeten, durchsichtigen, an der Luft durchaus nicht feucht werdenden Kristallen angewendet.

Die Lösung des Salzes (1:20) ist auf Chlorkalium, Kaliumsulfat und Metalle in der unter *Kali carbonicum purum* zu besprechenden Weise zu prüfen. Das Präparat sei frei von diesen Verunreinigungen.

Kaliumcarbonat. Ein mehr als 4 bis 5 Proz. betragender Gehalt an Kaliumcarbonat kennzeichnet sich schon durch die feuchte Beschaffenheit, die das saure Kaliumcarbonat bei der Aufbewahrung an der Luft annehmen würde. Beträgt der Gehalt an Kaliumcarbonat mehr als 4 bis 5 Proz., so wird auch die wässerige, kalt bereitete Lösung des Salzes (1:5) durch Zusatz von Magnesiumsulfatlösung (1:4) getrübt. Diese Prüfungsmethode wird wesentlich verschärft, wenn man eine größere Menge (etwa 10 g) des zu prüfenden, zuvor zerriebenen Salzes mit einem gleichen Gewichte kalten Wassers übergießt, das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren einige Minuten stehen läßt und dann das Filtrat mit Magnesiumsulfatlösung (1:4) prüft. Bei einer derartigen Ausführung der Prüfung geht hauptsächlich das in Wasser leicht lösliche, neutrale Kaliumcarbonat in Lösung.

Weitere Anhaltspunkte für die Reinheit des sauren Kaliumcarbonats liefert die Bestimmung des Glührückstandes (hierbei trete keine Schwärzung ein) und die direkte Ermittelung des Gehaltes an $KHCO^3$ (s. Natriumbicarbonat). Ersterer beträgt in dem reinen, lufttrockenen Präparate 69,03 Proz.

Das zu prüfende Kaliumbicarbonat werde zur Ermittelung des Glührückstandes zuvor zerrieben, zwischen Fließpapier gepreßt und 24 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Wägung des nach schwachem Glühen als Rückstand verbleibenden Kaliumcarbonats (aus etwa 1 g $KHCO^3$) ist durch sorgfältiges Bedecken des Tiegels zu vermeiden, daß dasselbe Feuchtigkeit anzieht.

In dem Maße, wie der Gehalt des sauren Kaliumcarbonats an neutralem Salze steigt, vermehrt sich die Menge des Glührückstandes:

	Glührückstand
Reines $KHCO^3$	69,03 Proz.
1 Proz. K^2CO^3	69,34 „
2 „ „	69,65 „
3 „ „	69,96 „
4 „ „	70,27 „
5 „ „	70,58 „

Löst man 1 g saures Kaliumcarbonat ohne starkes Schütteln in 4 g kaltem Wasser und fügt der Lösung einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, so tritt bei Anwesenheit von 1 Proz. K^2CO^3 oder weniger keine Färbung ein; bei 2 Proz. K^2CO^3 ist eine schwache Rosafärbung zu beobachten.

Neutrales Kaliumcarbonat: K^2CO^3.

Molekulargewicht: 138,2 (*137,27 H = 1; 138,3 O = 16*).

(In 100 Tln., K: 56,62, C: 8,67, O: 34,71 oder K^2O: 68,18, CO^2: 31,82.)

Syn.: *Kali carbonicum, Kalium carbonicum, Cineres clavellati*, kohlensaures Kali, Pottasche, Dikaliumcarbonat, Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kalium.

Geschichtliches. Die Anwendung des Kaliumcarbonats in Gestalt von Pflanzenasche datiert schon aus den ältesten Zeiten. Die Darstellung desselben aus Weinstein beschreibt bereits Dioskorides (1. Jahrh.) und später eingehender Geber (8. Jahrh.). Die Gewinnungsmethode aus Weinstein und Salpeter ist zuerst von Libavius am Ende des 16. Jahrh. angewendet worden. Kristallisiert stellte Bohn 1696 das Kaliumcarbonat dar. Die Zusammensetzung des Kaliumcarbonats lehrte Black im Jahre 1755 kennen.

Vorkommen. Das Kaliumcarbonat bildet einen wesentlichen Bestandteil der Asche der Landpflanzen, besonders derjenigen der Holzgewächse.

Das Kaliumcarbonat befindet sich im Handel in verschiedenem Grade der Reinheit, und man unterscheidet hiernach besonders **rohes Kaliumcarbonat** oder **rohe Pottasche**, **gereinigtes Kaliumcarbonat** oder **gereinigte Pottasche** und **chemisch reines Kaliumcarbonat**.

I. Rohes Kaliumcarbonat.

Syn.: *Kali carbonicum crudum, Cineres clavellati*, rohe Pottasche.

Darstellung. Die Gewinnung der rohen Pottasche ist je nach dem hierzu verwendeten Material eine verschiedene.

a) Aus Holzasche. Das Kaliumcarbonat, welches in der Asche der Landpflanzen enthalten ist, ist vor der Einäscherung derselben nicht bereits als solches in den Pflanzen vorhanden, sondern wird erst hierbei aus den Kaliumsalzen organischer Säuren, welche bei dem Verbrennen jener Pflanzen Kaliumcarbonat liefern, gebildet. Die Menge der Asche, welche die verschiedenen Pflanzen bei dem Einäschern liefern, ist eine sehr verschiedene. Sie schwankt zwischen 0,4 und 20 Proz. Ebenso ist auch die Menge des Kaliumcarbonats, welche in den einzelnen Aschen enthalten ist, eine sehr schwankende. Sie variiert zwischen 10 und 30 Proz. Ja sogar die verschiedenen Teile einer und derselben Pflanze, wie z. B. Zweige, Rinde, Stamm Wurzel, liefern verschiedene Mengen an Pottasche.

Nach Höss liefern 1000 Tle.:

Fichtenholz	3,4	Tle. Asche	und	0,45	Tle. Pottasche
Buchenholz	5,8	„ „	„	1,27	„ „
Eschenholz	12,2	„ „	„	0,74	„ „
Eichenholz	13,5	„ „	„	1,50	„ „
Ulmenholz	25,5	„ „	„	3,90	„ „
Weidenholz	28,0	„ „	„	2,85	„ „
Rebholz	34,0	„ „	„	5,50	„ „
Farnkraut	36,4	„ „	„	4,25	„ „
Wermut	97,4	„ „	„	73,0	„ „
Erdrauch	219,0	„ „	„	79,9	„ „

Behufs Gewinnung der Pottasche aus Holzasche äschert man in holzreichen Gegenden, wie in Rußland, Ungarn, Illyrien, Siebenbürgen, Amerika usw., Bäume und Sträucher besonders zu diesem Zwecke ein, laugt alsdann die Asche mit Wasser aus und dampft die Lauge, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockne ein. Das auf diese Weise resultierende Produkt ist durch organische Substanzen mehr oder minder braun gefärbt und enthält außer den die Pottasche verunreinigenden Salzen noch reichliche Mengen von Wasser. Um einesteils die noch vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören, anderenteils das Wasser zu entfernen, wird die Pottasche stark geglüht — calciniert. Diese Calcination wurde früher in Töpfen ausgeführt — Potten —, daher der Name Pottasche; jetzt geschieht dieselbe in Flammöfen.

Je nach dem Gewinnungsorte derartiger Pottasche unterscheidet man russische, illyrische, amerikanische Pottasche usw. Die rein weiße rohe Pottasche führt den Namen Perlasche.

b) Aus Schlempekohle (Varnhagen, de Massy, Ducastel u. a.). Nicht unbeträchtliche Mengen von Pottasche werden auch aus der Schlempe der Rübenmelasse, namentlich in dem nördlichen Frankreich, erzeugt. Die Rückstände der Spiritusfabrikation aus Melasse, die sogenannte Melasseschlempe, enthält reichliche Mengen von Kaliumsalzen, welche mit Vorteil auf Pottasche verarbeitet werden können. Zu diesem Behufe wird die Schlempe zur Trockne eingedampft und dann zunächst in Flammenöfen calciniert oder der trockenen Destillation unterworfen (Vinvent, vgl. Monochlormethan, II. organ. Teil). Die hierbei gewonnene Schlempeasche oder Schlempekohle bildet eine braunschwarze, mehr oder minder poröse Masse, welche etwa 30 bis 35 Proz. Kaliumcarbonat, 18 bis 20 Proz. Natriumcarbonat, 17 bis 22 Proz. Chlorkalium, 6 bis 8 Proz. schwefelsaure Salze und 25 Proz. unlösliche Substanzen enthält. Um aus derartiger Schlempekohle Pottasche (sogenannte Rübenasche) zu gewinnen, wird dieselbe mit Wasser ausgezogen und die Lauge nach dem Absetzen durch wiederholtes Eindampfen auf ein kleineres Volum und Erkaltenlassen von den beigemengten kristallisierbaren Salzen möglichst befreit. Die letzten Mutterlaugen werden schließlich zur Trockne eingedampft und dann calciniert.

c) Aus Wollschweiß (Maumené, Rogelet). Der Schweiß der Schafwolle enthält eine beträchtliche Menge von Kalisalzen anorganischer und auch organischer Säuren, z. B. der Stearinsäure, der Ölsäure, der Palmitinsäure, der Benzoësäure usw., welche bei der Wollwäsche in Lösung gehen. Diese Waschwässer werden daher gesammelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in Gasretorten erhitzt, um die dabei entweichenden Gase nach entsprechender Reinigung als Leuchtgas zu verwenden. Der kohlige Rückstand, welcher etwa 30 Proz. Kaliumcarbonat enthält, wird mit Wasser

ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen und Auskristallisierenlassen möglichst von dem darin enthaltenen Chlorkalium und Kaliumsulfat befreit, schließlich eingedampft und der Rückstand calciniert. Das hierbei als Nebenprodukt gewonnene Chlorkalium und Kaliumsulfat dienen als Düngesalz.

d) Aus Chlorkalium (H. Grüneberg). Mineralpottasche. Seit dem Jahre 1865 benutzt man zur Darstellung der Pottasche in ausgedehntem Maße das Kaliumsulfat, welches man nach einem dem Leblancschen Sodabildungsprozeß (siehe dort) nachgebildeten Verfahren in Kaliumcarbonat überführt. Als Ausgangsmaterial zu dieser Bereitungsweise dient das aus dem Carnallit gewonnene Chlorkalium. Dieses wird zunächst durch Einwirkung von Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt, letzteres alsdann mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle gemischt und durch Glühen in Flammenöfen in Kaliumcarbonat verwandelt. Die dabei stattfindenden Prozesse entsprechen denen der Bildung der Soda (siehe dort). Die geglühte Masse wird ausgelaugt, die geklärte Lauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand schließlich calciniert.

In Neu-Staßfurt wird aus Kalium-Magnesiumcarbonat: $MgCO^3 + KHCO^3 + 4 H^2O$, nach dem Verfahren von Engel Pottasche dargestellt. Diese Verbindung entsteht als unlösliches, kristallinisches Pulver beim Einleiten von CO^2 in abgekühlte Chlorkaliumlösung, in welcher Magnesiumcarbonat suspendiert ist. Dieses Doppelsalz wird zunächst mit Wasser, in welchem saures Magnesiumcarbonat gelöst ist, ausgewaschen und dann durch Wasser bei 80° in Magnesiumcarbonat: $MgCO^3 + 3 H^2O$, und Kaliumcarbonat gespalten. Die rasch filtrierte Kaliumcarbonatlösung wird eingedampft und der Rückstand schließlich calciniert.

Eigenschaften. Die rohe Pottasche findet sich im Handel in Gestalt von mehr oder minder festen und trockenen Stücken oder als eine krümelige Masse von weißlicher, gewöhnlich bläulicher, grünlicher oder rötlicher Farbe — infolge eines Gehaltes an Mangan- und Eisensalz. Die Menge von reinem Kaliumcarbonat, welche darin enthalten ist, ist je nach dem Material, aus welchem die Pottasche gewonnen wurde, und je nach dem Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit eine sehr verschiedene. Außer in Wasser unlöslichen Bestandteilen enthält die rohe Pottasche stets Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat, Natriumcarbonat und andere Salze. Bisweilen enthält die rohe Pottasche auch etwas Kaliumhydroxyd. Der Gehalt der rohen Pottasche schwankt je nach der Herkunft und Qualität zwischen 70 und 95 Proz. K^2CO^3.

Beim Aufbewahren an der Luft zieht die Pottasche begierig Feuchtigkeit an; sie ist daher in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Prüfung. Die nach der *Pharm. germ., Ed. IV*, zur Verwendung kommende rohe Pottasche soll ein trockenes, weißes Salz bilden mit einem Minimalgehalt von 90 Proz. K^2CO^3. Dasselbe soll in der gleichen Gewichtsmenge Wasser nahezu vollständig löslich sein.

Über die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an Kaliumcarbonat s. S. 639. Um den Wassergehalt der Pottasche zu bestimmen, wäge man sich 10 g einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe, die von einer größeren Menge der zerriebenen Pottasche zu nehmen ist, in einem Tiegel ab und glühe dieselbe schwach so lange, bis nach dem Erkalten im

Exsikkator und Wägung eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust entspricht der vorhanden gewesenen hygroskopischen Feuchtigkeit; der Glühverlust der angewendeten 10 g Pottasche betrage noch nicht 1 g.

Natriumverbindungen. Ein Körnchen der gleichmäßig gemischten Pottasche veranlasse, wenn es am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht wird, nur eine sehr vorübergehende Gelbfärbung. Eine etwaige quantitative Bestimmung des vorhandenen Natronsalzes würde in der unter Natrium angegebenen Weise (Trennung von Kalium) auszuführen sein.

Mit gleich viel Wasser übergossen, löse sich die Pottasche möglichst vollständig auf und liefere die Lösung beim ruhigen Stehen nur einen geringen Bodensatz von unlöslichen Substanzen. Übersättigt man die mit Wasser angerührte Pottasche mit Salzsäure, so erleide die filtrierte Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung. — Kupfer, Blei.

II. Gereinigtes Kaliumcarbonat.

Syn.: *Kali carbonicum depuratum, Kali carbonicum e cineribus clavellatis, Kalium carbonicum depuratum,* gereinigte Pottasche.

Darstellung. Um die rohe Pottasche von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, übergieße man ein beliebiges Quantum guter Handelsware in einem Topfe (am geeignetsten in einem mit seitlichen Öffnungen versehenen Dekantiertopfe) mit der $1^1/_2$fachen Menge gewöhnlichen Wassers und rühre die Masse von Zeit zu Zeit mit einem blanken eisernen Spatel um, bis sie vollkommen gleichartig geworden ist und alle festen Stücke verschwunden sind.

Hierauf lasse man die Lauge 24 Stunden absetzen, ziehe die klare Lösung möglichst vollständig ab und bringe den Rückstand zum Abtropfen auf ein Kolatorium von gebleichter Leinwand. Der hierbei verbliebene Rückstand enthält außer den unlöslichen Bestandteilen die größte Menge des in der rohen Pottasche enthalten gewesenen Kaliumsulfats. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von gereinigtem Kaliumcarbonat werde filtriert und alsdann in einem blanken eisernen Kessel, schließlich unter stetem Rühren mit einem blanken eisernen Spatel, zur staubigen Trockne verdampft. Das trockene Salz ist dann sofort in die betreffenden, zuvor angewärmten, trockenen Gefäße einzufüllen.

Löst man das so erhaltene, einmal gereinigte Kaliumcarbonat nochmals in einem gleichen Gewichte Wassers auf, so erzielt man durch Eindampfen der abermals geklärten und filtrierten Lösung ein noch reineres Präparat — *Kalium carbonicum bis depuratum.*

Eigenschaften. Das gereinigte Kaliumcarbonat sei ein weißes, trockenes, körniges Pulver, welches in gleich viel Wasser fast gänzlich löslich ist. Dasselbe enthalte nur geringe Mengen von Chlorkalium und Kaliumsulfat. Der Gehalt an K^2CO^3 betrage 92 bis 95 Proz.

Prüfung. Über die Bestimmung des Gehaltes an K^2CO^3 s. S. 639, über die des Wassergehaltes vgl. *Kali carbonicum crudum.* In Wasser, 1:20, gelöst und mit Salzsäure übersättigt, werde das gereinigte Kaliumcarbonat auf Zusatz von Chlorbaryumlösung nur wenig getrübt — schwefelsaure Salze —; Schwefelwasserstoff verändere die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung gar nicht — Metalle —; Silbernitrat trübe die mit Salpetersäure übersättigte Kaliumcarbonatlösung, 1:20, nur wenig — Chlorkalium. Auf Natriumsalze werde die gereinigte Pottasche, wie oben unter *Kali carb. crud.* erörtert ist, geprüft.

III. Reines Kaliumcarbonat: K^2CO^3.

Syn.: *Kali carbonicum purum, Kalium carbonicum purum, Kali carbonicum e tartaro, Sal tartari,* Weinsteinsalz.

Darstellung. Behufs Gewinnung des reinen Kaliumcarbonats kann man in verschiedener Weise verfahren.

a) Durch Kristallisation. Eine beliebige Menge gereinigter oder besser zweimal gereinigter Pottasche (s. oben) werde in gleich viel destilliertem Wasser gelöst, die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit filtriert und in einem blanken eisernen Kessel bis zur starken Salzhaut eingedampft. Läßt man jetzt die Flüssigkeit sich abkühlen, so scheiden sich zunächst die noch vorhandenen Verunreinigungen, wie Kaliumsulfat, Chlorkalium usw., ab. Trennt man nach einiger Zeit die klare Mutterlauge von jenen, meist in Kristallen ausgeschiedenen Verunreinigungen und setzt dieselbe alsdann in einem Topfe der Winterkälte aus, so scheidet sich das Kaliumcarbonat in langen, zugespitzten, monoklinen Säulen mit $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser: $K^2CO^3 + 1^1/_2 H^2O$, ab. Diese Kristalle des Kaliumcarbonats sind auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abtropfen mit wenig eiskaltem Wasser abzuspülen und durch Erhitzen in einer Porzellan- oder Silberschale von Kristallwasser zu befreien. Schon bei 100° verlieren die Kristalle $^1/_2$ Mol. Wasser; bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in ein weißes, körniges, wasserfreies Pulver: K^2CO^3.

Aus der von den Kristallen abgeflossenen Mutterlauge können durch Eindampfen und erneutes starkes Abkühlen weitere Kristallisationen von Kaliumcarbonat erzielt werden.

b) Aus Weinstein. 2 Tle. fein gepulverten, gereinigten Weinsteins werden mit 1 Tl. fein gepulverten, gereinigten Kaliumnitrats innig gemischt und das Gemenge, nachdem es zuvor nochmals ausgetrocknet worden, alsdann in einem blanken eisernen Kessel zu einem kegelförmigen Haufen aufgeschüttet. Legt man sodann auf die Spitze des Haufens ein kleines Stück glühender Holzkohle, so verpufft allmählich die ganze Masse, indem die Entzündung langsam von oben nach unten vorschreitet. Ist die Verpuffung beendet, so glüht man die Masse noch einige Zeit, um kleine Mengen von unzersetzt gebliebenem Salpeter zu beseitigen. Hierbei findet eine Entwickelung von Ammoniak statt, da einesteils bei der Verpuffung kleine Mengen von Ammoniaksalzen gebildet werden, anderenteils auch etwas Cyankalium und cyansaures Kalium entsteht, Salze, die bei dem weiteren Glühen ebenfalls unter Entwickelung von Ammoniak eine teilweise Zerlegung erleiden. Der geglühte Rückstand werde nach dem Erkalten in einem irdenen Topfe mit der $1^1/_2$ fachen Menge destillierten Wassers extrahiert, die Lauge nach dem Absetzen filtriert, in einer Porzellan- oder Silberschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand schließlich schwach geglüht. Die nach dem Extrahieren mit der $1^1/_2$ fachen Menge Wassers zurückbleibende Kohle kann, nachdem der erste, das reine Kaliumcarbonat liefernde Auszug entfernt worden ist, noch weiter mit Wasser ausgewaschen werden, und kann die so erhaltene zweite Lösung zur Darstellung eines etwas weniger reinen Präparates Verwendung finden. Das Eindampfen der Lösung des auf diese Weise gewonnenen reinen Kaliumcarbonats darf nicht in einem eisernen Kessel geschehen, da das in derselben noch vorhandene Cyankalium sonst die Bildung von Ferrocyankalium veranlaßt, wogegen das Cyankalium, ebenso wie das cyansaure Kalium, beim Eindampfen und darauf folgenden Glühen in

einem Porzellan- oder Silbergefäß vollständig unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt wird:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + 2H^2O = NH^3 + \underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{KHCO^2}$$

$$\underset{\text{Cyansaures Kalium}}{2KCNO} + 4H^2O = K^2CO^3 + \underset{\text{Kohlensaures Ammonium.}}{(NH^4)^2CO^3}$$

Das aus dem Cyankalium entstandene ameisensaure Kalium: $KHCO^2$, wird bei dem schließlichen schwachen Glühen des Kaliumcarbonats in kohlensaures Salz verwandelt:

$$2KHCO^2 = K^2CO^3 + CO + H^2.$$

c) Aus saurem Kaliumoxalat: KHC^2O^4. Eine weitere Darstellungsweise des reinen Kaliumcarbonats ist die aus dem leicht durch Umkristallisation zu reinigenden sauren Kaliumoxalat. Dieses Salz ist jedoch zuvor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitratlösung und Baryumnitratlösung auf die Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure zu prüfen. Behufs Umwandlung des sauren Kaliumoxalats in Kaliumcarbonat ist ersteres nur zu zerreiben und in einem eisernen oder silbernen Gefäße so lange zu glühen, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht (Duflos, 1802—1889):

$$2KHC^2O^4 = K^2CO^3 + 2CO + CO^2 + H^2O.$$

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumcarbonat ist meist durch etwas Kohle grau gefärbt, man hat es daher nochmals in Wasser zu lösen, die filtrierte Lösung alsdann in einer Porzellan- oder Silberschale abermals einzudampfen und den Rückstand schließlich schwach zu glühen.

Das neutrale Kaliumoxalat: $K^2C^2O^4$, ist wegen seiner Beständigkeit in der Hitze zur Darstellung von Kaliumcarbonat wenig geeignet.

d) Aus saurem Kaliumcarbonat: $KHCO^3$. Am einfachsten läßt sich das reine Kaliumcarbonat aus dem im Handel in vollständiger Reinheit befindlichen sauren Kaliumcarbonat bereiten. Zu diesem Behufe erhitze man das zerriebene trockene Salz in einem blanken eisernen oder silbernen oder porzellanenen Gefäße, bis das schon bei niederer Temperatur (200°) entweichende Wasser und Kohlensäureanhydrid ausgetrieben sind (A. Gautier):

$$\underset{\substack{\text{Saures Kaliumcarbonat}\\(200{,}2)}}{2KHCO^3} = CO^2 + H^2O + \underset{\substack{\text{Neutrales Kaliumcarbonat.}\\(138{,}2)}}{K^2CO^3}$$

Wird das Kaliumbicarbonat in Kristallen vorsichtig erhitzt, so resultiert das Kaliumcarbonat in derselben Form (Pseudomorphosen).

Eigenschaften. Das reine Kaliumcarbonat ist ein blendendweißes, körniges, amorphes, wasserfreies Pulver, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und allmählich zerfließt. Das spezifische Gewicht der reinen Verbindung beträgt etwa 2,264. In gleich viel Wasser löst sich das Kaliumcarbonat unter Wärmeentwickelung zu einer vollkommen klaren, stark alkalisch reagierenden (s. S. 118) Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren unter Aufbrausen Kohlensäureanhydrid entwickelt und in Erd- und Metallsalzlösungen Fällungen von kohlensauren oder basisch kohlensauren Verbindungen hervorruft. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 108,4 Tle. reines K^2CO^3 (Gerlach).

Nach Mulder lösen 100 Tle. Wasser

bei:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	135°
	89,4	106	112	114	117	121	127	133	140	147	156	205,1 Tle. K^2CO^3.

In Alkohol ist das Salz unlöslich. Bei 894° schmilzt das Kaliumcarbonat und verflüchtigt sich bei intensiver Weißglut. Aus konzentrierter wässeriger Lösung kristallisiert es in monoklinen Säulen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser: $K^2CO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$ (siehe oben).

Anwendung. Das rohe Kaliumcarbonat findet in der Seifen-, Glas-, Salpeter-, Blutlaugensalz-, Smalte-, Wasserglasfabrikation usw. Verwendung. Das gereinigte und das reine Kaliumcarbonat dienen zur Darstellung von Kalilauge, von anderen Kaliumsalzen, als Medikament, als Reagens usw.

Prüfung. Das reine Kaliumcarbonat sei weiß und trocken; ein gewogenes Quantum verliere also beim Glühen kaum merklich an Gewicht. In gleich viel Wasser sei es klar und farblos löslich. Die *Pharm. germ., Ed. IV*, verlangt ein Präparat mit einem Gehalt von mindestens 95 Proz. K^2CO^3.

Kaliumsilicat. Die wässerige Lösung von etwa 5 g des Salzes werde mit Salzsäure sauer gemacht und in einer gut glasierten Porzellanschale im Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Der Rückstand löse sich in salzsäurehaltigem Wasser vollkommen klar auf; die Anwesenheit von kieselsaurem Kalium würde sich durch eine Opaleszenz, bzw. durch Flocken abgeschiedener Kieselsäure anzeigen.

Die auf diese Weise gewonnene, auf etwa 100 Tle. verdünnte, klare salzsaure Lösung (L) werde weiter folgendermaßen geprüft:

1. Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse auch nach längerer Zeit keine Trübung: schwefelsaures Salz.

2. Eine Probe der Lösung (L) mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und hierauf mit Eisenvitriollösung überschichtet, zeige an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten selbst auch bei längerem Stehen keine braune Zone: Salpeter.

3. Einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung dürfen keine Grün- oder Blaufärbung der Flüssigkeit veranlassen, bedingt durch die Bildung von Berlinerblau aus etwa vorhandenem Ferrocyankalium:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3[K^4Fe(CN)^6]} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{2Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{12KCl}$$

4. Ein Zusatz von Ferrocyankaliumlösung färbe die salzsaure Lösung nicht blau, Rhodankaliumlösung nicht rötlich: Eisen.

5. Schwefelwasserstoff veranlasse beim Einleiten in die Lösung keine Veränderung: Metalle.

Ameisensaures Salz. Eine Probe des Kaliumcarbonats (1 g) erleide, nachdem sie mit Salzsäure schwach sauer gemacht worden, durch Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung keine weißliche Trübung: Ameisensäure:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H.COOH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl^2} = CO^2 + 2HCl + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2}$$

Eine andere Probe des zu prüfenden Kaliumcarbonats (1:20), zuvor mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, werde durch Silbernitratlösung nur erst nach einigen Minuten sehr schwach getrübt · Chlorkalium —; damit einige Zeit im Wasserbade erwärmt, werde jedoch keine Graufärbung, von reduziertem Silber herrührend, hervorgerufen: Ameisensäure. 1 ccm der wässerigen Kaliumcarbonatlösung (1 : 20) gebe beim Eingießen in 10 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung einen blaßgelben Niederschlag (Ag^2CO^3), welcher beim Stehen, vor Licht geschützt, oder bei gelindem Erwärmen nicht grau gefärbt wird: Ameisensäure.

Cyankalium. Die wässerige Lösung des Kaliumcarbonats werde zunächst mit etwas Eisenvitriollösung digeriert, dann etwas Eisenchloridlösung und schließlich Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt; es trete keine Grün- oder Blaufärbung von gebildetem Berlinerblau ein (s. S. 286).

Über die Prüfung auf Natriumsalze siehe bei *Kal. carb. crud.*, über die Bestimmung des Gehaltes an K^2CO^3 siehe unten.

Liquor kalii carbonici.

Syn.: *Kalium carbonicum solutum.*

Darstellung. 11 Tle. reinen Kaliumcarbonats werden in 20 Tln. destillierten Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Filtrieren bis zum spezif. Gew. 1,330 bis 1,334 verdünnt. 3 Tle. dieser Lösung enthalten etwa 1 Tl. K^2CO^3. Die Prüfung derselben ist entsprechend der des *Kali carbonic. pur.* auszuführen.

Spezifisches Gewicht von Kaliumcarbonatlösung bei 15° (Gerlach).

Prozente an K^2CO^3	Spezif. Gew. d. Lösung	Prozente an K^2CO^3	Spezif. Gew. d. Lösung	Prozente an K^2CO^3	Spezif. Gew. d. Lösung	Prozente an K^2CO^3	Spezif. Gew. d. Lösung
1	1,00914	14	1,13199	27	1,26787	40	1,41870
2	1,01829	15	1,14179	28	1,27893	41	1,43104
3	1,02743	16	1,15200	29	1,28999	42	1,44338
4	1,03658	17	1,16222	30	1,30105	43	1,45573
5	1,04572	18	1,17243	31	1,31261	44	1,46807
6	1,05513	19	1,18265	32	1,32417	45	1,48041
7	1,06454	20	1,19286	33	1,33573	46	1,49314
8	1,07396	21	1,20344	34	1,34729	47	1,50588
9	1,08337	22	1,21402	35	1,35885	48	1,51861
10	1,09278	23	1,22459	36	1,37082	49	1,53135
11	1,10258	24	1,23517	37	1,38279	50	1,54408
12	1,11238	25	1,24575	38	1,39476	51	1,55728
13	1,12219	26	1,25681	39	1,40673	52	1,57048

Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3.

Die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3 pflegt gewöhnlich maßanalytisch ausgeführt zu werden. Zu diesem Zwecke wäge man sich von dem zuvor möglichst in größerer Quantität gleichmäßig gemischten Präparate, bei reiner Pottasche etwa 5 g, bei gereinigter oder roher Pottasche etwa 6 bis 10 g, in einem verschlossenen Tiegel oder Wägegläschen genau ab. Diese Menge schütte man mittels eines Trichters in einen 250 ccm fassenden Kolben, spüle den Tiegel mit Wasser mehrmals nach, ebenso den zum Einschütten benutzten Trichter, löse das Salz durch Umschwenken auf und fülle alsdann den Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser. Nachdem man die Flüssigkeit durch Umschütteln gemischt, lasse man dieselbe, falls sie nicht klar sein sollte, absetzen, oder man filtriere einen Teil davon durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß ab. Auf diese Weise erhält man ein für mehrere Bestimmungen ausreichendes Quantum Lösung.

Man messe sich von obiger Pottaschelösung mittels einer Pipette 50 ccm ab, bringe dieselben in eine Kochflasche, füge einige Tropfen Phenolphtaleïn-

lösung (1:100) und dann aus einer Bürette Normal-Salzsäure im Überschuß zu. Hierauf koche man die Mischung einige Minuten lang mit aufgelegtem Uhrglas, um alles Kohlensäureanhydrid auszutreiben; die Mischung muß alsdann noch farblos sein, anderenfalls ist noch mehr Normal-Salzsäure zuzusetzen. Nachdem sich die gekochte Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, füge man unter Umschwenken so viel Normal-Kalilauge oder besser $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu, bis die Mischung eine bleibende Blaß-Rosafärbung angenommen hat. Die Menge der zur Rücktitration verbrauchten Normal-Kalilauge bzw. der auf letztere umgerechneten $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht dem Überschuß an Normal-Salzsäure, welcher zur Neutralisation der angewendeten 50 ccm Pottaschelösung nicht mehr erforderlich war, die Differenz entspricht mithin der Normal-Salzsäure, welche die Menge K^2CO^3, die in jenen 50 ccm vorhanden war, sättigte. Da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure neutralisiert (vgl. S. 258), so ergibt sich obige Differenz an Normal-Salzsäure unmittelbar durch Subtraktion. Diese Differenz, multipliziert mit 0,0691, ergibt dann die Menge K^2CO^3, welche in den zur Titration verwendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten ist, da 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl 0,0691 g K^2CO^3 sättigt:

$$\underset{138,2}{K^2CO^3} + \underset{73}{2\,HCl} = 2\,KCl + CO^2 + H^2O$$

$$73 : 138,2 = 0,0365 : x; \quad x : 0,0691.$$

Angenommen, es seien 4,575 g reine Pottasche abgewogen und zu 250 ccm gelöst worden, hiervon seien 50 ccm = 0,915 Pottasche abgemessen, diese mit 20 ccm Normal-Salzsäure versetzt, die Mischung alsdann gekocht und schließlich zur Rücktitration 6,9 ccm Normal-Kalilauge, bzw. 69 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich gewesen.

Nach obigen Erörterungen würden somit 20 — 6,9 = 13,1 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung jener 50 ccm Pottaschelösung verbraucht sein. Da 1 ccm Normal-Salzsäure 0,0691 g K^2CO^3 sättigt, so würden die 50 ccm Pottaschelösung (= 0,915 Pottasche) enthalten 13,1 × 0,0691 = 0,90521 g K^2CO^3, oder die untersuchte Pottasche enthielt 98,93 Proz. K^2CO^3:

$$0,915 : 0,90521 = 100 : x; \quad x = 98,93.$$

Das in der rohen Pottasche enthaltene Ätzkali wird hierbei mit auf kohlensaures Salz berechnet. Soll das Ätzkali gesondert neben dem Kaliumcarbonat noch bestimmt werden, so kann dies in der unter Soda, für Ätznatron neben Natriumcarbonat, erörterten Weise geschehen.

An Stelle vorstehender Restbestimmungsmethode kann man auch eine direkte, wenn auch weniger bequeme Bestimmung des in der Pottasche enthaltenen K^2CO^3 ausführen, indem man jene 50 ccm Pottaschelösung, nachdem sie mit Lackmus- oder Rosolsäurelösung versetzt sind, zum Kochen erhitzt und zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise von der Normal-Salzsäure bis zur Sättigung zufließen läßt. Es muß jedoch hierbei die Flüssigkeit immer im Kochen erhalten werden, weil anderenfalls die sich entwickelnde Kohlensäure ebenfalls verändernd auf die als Indikator zugesetzte Lackmus- oder Rosolsäurelösung einwirkt.

Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure läßt sich dann unmittelbar, wie oben erörtert, die Menge des K^2CO^3 berechnen, welche in den angewendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten war.

Weit einfacher gestaltet sich die direkte Titration, wenn als Indikator eine alkoholische Lösung (1:200) von Dimethylamidoazobenzol[1]) an-

[1]) Zur Darstellung des Dimethylamidoazobenzols: $C^6H^5—N=N—C^6H^4N(CH^3)^2$, löse man 9,3 Tle. Anilin in 30 Tln. Salzsäure von 25 Proz. HCl und trage in die

gewendet wird, ein Indikator, welcher unter obigen Bedingungen durch die frei gemachte Kohlensäure in der Färbung nicht beeinträchtigt wird. Die Endreaktion macht sich hierbei durch einen scharfen Übergang von blaß Zitronengelb in Nelkenrot bemerkbar. Eine Erwärmung der zu titrierenden Pottaschelösung ist bei Anwendung von Dimethylamidoazobenzol nicht erforderlich. Sehr ähnlich verhält sich die käufliche Methylorange, die daher zu dem gleichen Zwecke als Indikator dienen kann (1 : 200).

Zu diesem Zwecke versetze man 50 ccm obiger Pottaschelösung mit wenigen Tropfen alkoholischer Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) und lasse unter Umschwenken so viel Normal-Salzsäure zufließen, bis die Färbung aus blaß Zitronengelb eben in Nelkenrot übergegangen ist. Da nach obigen Erörterungen 1 ccm Normal-Salzsäure 0,0691 g K^2CO^3 entspricht, so ist hiermit nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure zu multiplizieren, um unmittelbar zu finden, wieviel K^2CO^3 in den angewendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten ist.

Noch genauer gestaltet sich die Titration unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator, wenn man nach der ersten Bestimmung noch eine zweite ausführt, bei welcher man zunächst annähernd das bei der ersten Titration ermittelte Quantum von Normal-Salzsäure zufügt und dann den Rest an K^2CO^3 mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure sättigt. Die hierzu noch verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure sind hierauf auf Normal-Salzsäure umzurechnen und den direkt zugefügten Cubikcentimetern Normal-Salzsäure zuzuzählen.

Saures Natriumcarbonat: $NaHCO^3$.

Molekulargewicht: 84 *(83,43 H = 1; 84,06 O = 16).*
(In 100 Tln., Na: 27,42, H: 1,20, C: 14,28, O: 57,10 oder Na^2O: 36,94, H^2O: 10,72, CO^2: 52,34.)

Syn.: *Natrum bicarbonicum, Natrium bicarbonicum, Natrum carbonicum acidulum*, doppeltkohlensaures Natron, Natriumbicarbonat, Mononatriumcarbonat, saures kohlensaures Natrium.

Geschichtliches. Das saure Natriumcarbonat ist zuerst von Valentin Rose im Jahre 1801 dargestellt worden.

Vorkommen. Das Salz findet sich in manchen kohlensäurereichen Mineralwässern, so z. B. in denen von Bilin, Ems, Vichy usw.

Darstellung. Das saure Natriumcarbonat wurde früher durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, meist unter Druck, in eine konzentrierte Lösung von Natriumcarbonat dargestellt, wobei es sich seiner geringen Löslichkeit wegen als ein kristallinisches Pulver ausscheidet:

$$\underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na^2CO^3} + H^2O + CO^2 = \underset{\text{Saures Natriumcarbonat.}}{2\,NaHCO^3}$$

In größerer Menge wird das Salz durch Überleiten von Kohlensäureanhydrid über ein Gemisch aus 4 Tln. verwitterten und 1 Tl. kristallisierten

---

mit Wasser verdünnte, gut abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 7 Tln. Natriumnitrit in Wasser ein. Die so erhaltene Flüssigkeit gieße man nach kurzer Zeit in eine Lösung von 12 Tln. Dimethylanilin in 15 Tln. Salzsäure von 25 Proz. HCl ein, lasse kurze Zeit stehen und füge alsdann so viel Natriumacetat zu (etwa 30 Tle.), bis die Mischung deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich abscheidenden Kristalle sind zu sammeln und einmal aus Alkohol umzukristallisieren (B. Fischer).

Natriumcarbonats, welches man auf flachen Schalen in Kammern ausbreitet, dargestellt. Es bildet sich hierbei zunächst Natriumsesquicarbonat, welches alsdann durch weitere Einwirkung des Kohlensäureanhydrids in Natriumbicarbonat verwandelt wird (Berzelius, Mohr):

$$\underset{\text{Natriumcarbonat}}{3Na^2CO^3} + CO^2 + H^2O = \underset{\text{Natriumsesquicarbonat}}{2[Na^2CO^3 + NaHCO^3]}$$

$$\underset{\text{Natriumsesquicarbonat}}{2[Na^2CO^3 + NaHCO^3]} + 2CO^2 + 2H^2O = \underset{\text{Natriumbicarbonat.}}{6NaHCO^3}$$

An Stelle obigen Gemisches wird jetzt meist kristallisierte Soda direkt angewendet, welche man in großen Stücken auf Siebböden in hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Kammern oder in eisernen oder in gemauerten Behältern ausbreitet und dann direkt der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid aussetzt:

$$[Na^2CO^3 + 10H^2O] + CO^2 = 2NaHCO^3 + 9H^2O.$$

Das hierbei abgespaltene, durch die Siebböden als gesättigte Sodalösung abfließende Kristallwasser löst außer geringen Mengen von Natriumbicarbonat auch die in der angewendeten Soda enthaltenen Salze auf, so daß die Hauptmenge des gebildeten Natriumbicarbonats in nahezu reinem Zustande als feuchte, kristallinische Masse auf den Siebböden verbleibt. Die hierbei abfließende Sodalösung wird durch Eindampfen wieder auf Kristallsoda verarbeitet.

Das auf die eine oder auf die andere Art gewonnene saure Natriumcarbonat wird bei möglichst niederer Temperatur (30°), und zwar in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

Als Zwischenprodukt wird das saure Natriumcarbonat bei dem Ammoniaksodabereitungsprozeß (s. dort) gewonnen. Dieses Salz ist jedoch zu arzneilichen Zwecken nicht direkt verwendbar, da es Ammoniumcarbonat enthält, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Da jedoch anzunehmen ist, daß sich letztere Verunreinigung auf anderem Wege entfernen lassen wird, z. B. durch Lösen in mäßig warmem Wasser unter Druck und Auskristallisierenlassen der erzielten Lösungen, so dürfte dieses Bicarbonat in absehbarer Zeit wohl ausschließlich das Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem sauren Natriumcarbonat bilden (Mond, Jarmay).

Ein Teil des englischen Natriumbicarbonats wird auch in der Weise bereitet, daß die Verbindung $Na^2CO^3 + H^2O$ (ausgesoggte und getrocknete Soda) oder an deren Stelle auch calcinierte Soda, in langsam rotierenden Trommeln, mit feuchtem Kohlensäureanhydrid, welches man in geeigneter Weise einleitet, behandelt wird.

Eigenschaften. Das saure Natriumcarbonat kristallisiert in kleinen monoklinen Tafeln, welche meist zu Krusten vereinigt sind. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Salzes beträgt bei 16° 2,22. Das saure Natriumcarbonat ist im kristallisierten Zustande luftbeständig. Es besitzt einen milden, schwach alkalischen Geschmack. Curcumafarbstoff wird von dem reinen Salze nicht verändert, gerötetes Lackmuspapier dagegen gebläut, Veilchensaft grün gefärbt. Phenolphtaleïn färbt die bei 0° gesättigte Lösung des reinen Natriumbicarbonats nicht, wogegen es die sehr verdünnte, mit Eiswasser bereitete, wässerige Lösung, in welcher das Salz hydrolytisch gespalten ist (s. S. 118 und 629), deutlich rot färbt. Trägt man jedoch mehr von dem reinen Natriumbicarbonat in diese Lösung ein, so verschwindet auch hier

die Rotfärbung wieder; das gleiche ist der Fall auf Zusatz von reinem Chlornatrium.

In feuchter Luft erleiden auch die Kristalle des sauren Natriumcarbonats eine Veränderung, indem sie undurchsichtig werden und infolge der Bildung von Natriumsesquicarbonat stärker alkalische Reaktion annehmen. Im gepulverten Zustande geht das Salz allmählich, namentlich, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt ist, in Natriumsesquicarbonat über.

Löst man das saure Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf, so verliert es dabei schon, namentlich wenn die Mischung stark geschüttelt wird, etwas Kohlensäure. Der Verlust hieran und die dadurch bedingte Bildung von Natriumsesquicarbonat ist um so größer, je höher die Temperatur ist. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es sich im Verhältnis von 1 : 11,3 zu einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Durch Wasser über 70° wird das Salz zersetzt, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und zunächst Natriumsesquicarbonat: $Na^2CO^3 + NaHCO^3$, gebildet wird.

Nach Dibbits lösen 100 Tle. Wasser von:

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	
6,9	7,45	8,14	8,85	9,60	10,35	11,1	12,7	14,45	Tle. $NaHCO^3$.

In seinem Verhalten ähnelt das saure Natriumcarbonat dem entsprechenden Kaliumsalz. Dampft man die Lösung des Salzes rasch ein, so scheidet sich beim Erkalten Natriumsesquicarbonat:

$$Na^2CO^3 + NaHCO^3 + 2H^2O,$$

in monoklinen Säulen aus. Dieses Salz setzt sich auch aus den sogenannten Natronseen ab und wird als Trona- und Uraosoda in den Handel gebracht.

Anwendung. Das Natriumbicarbonat findet besonders zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Das saure Natriumcarbonat werde möglichst in Gestalt von kristallinischen Stücken oder Krusten, welche zum arzneilichen Gebrauch zu einem feinen Pulver zu zerreiben sind, angewendet. Es besitze einen milden, salzigen, kaum alkalischen Geschmack. Die wässerige Lösung desselben (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff weder unmittelbar, noch nach vorhergegangener Übersättigung mit Salzsäure verändert: Metalle. Je eine Probe der wässerigen Lösung (1 : 20) des zu prüfenden sauren Natriumcarbonats werde, nachdem sie durch Zusatz von Salpetersäure sauer gemacht ist, durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht rot gefärbt: Rhodanide —, sowie durch Silbernitratlösung: Chlormetalle — und durch Baryumnitratlösung: schwefelsaures Salz — gar nicht oder doch nur nach Verlauf von 10 Minuten nur sehr wenig getrübt. Die mit Silbernitrat versetzte Probe erleide beim Stehen keine Braunfärbung: Natriumthiosulfat.

Natriumcarbonat. Das saure Natriumcarbonat des Handels enthält häufig beträchtliche Mengen von neutralem Natriumcarbonat, eine Beimengung, welche dem Salz einen unangenehmen, alkalischen Geschmack und eine stark alkalische Reaktion verleiht. Da kleine Mengen von Na^2CO^3 stets in dem käuflichen Salze vorhanden sind, so ist davon ein Gehalt von

1 bis 2 Proz. zu gestatten. Die Anwesenheit größerer Mengen als 1 bis 2 Proz. Natriumcarbonat sind in dem sauren Natriumcarbonat in folgender Weise zu erkennen:

1. Man rühre etwa 10 g des fein zerriebenen Präparates mit der vier- bis fünffachen Menge kalten Wassers an, filtriere die hauptsächlich das leichter lösliche Natriumcarbonat enthaltende Lösung ab und versetze sie mit einem gleichen Volum Magnesiumsulfatlösung (1:4). Es mache sich keine Trübung von Magnesiumcarbonat bemerkbar.

2. Eine Lösung von 2 g saurem Natriumcarbonat in 30 g kalten Wassers, welche nur durch langsames Umschwenken, ohne starkes Schütteln, zu bereiten ist (um ein Entweichen von Kohlensäure zu verhindern), werde unter Umrühren in 6,5 g einer im Verhältnis von 1:20 bereiteten Quecksilberchloridlösung gegossen: es trete nach Verlauf von drei Minuten nur eine schwache, weißliche Trübung ein. Das frühere Eintreten einer Rot- oder Braunrotfärbung würde auf die Anwesenheit von mehr als 2 Proz. neutralen Natriumcarbonats hinweisen.

Bringt man eine Lösung von saurem Natriumcarbonat mit Quecksilberchloridlösung in dem Verhältnis von 2:1 ihrer Molekulargewichte zusammen, so wird rotes kristallinisches Quecksilberdioxychlorid: $HgCl^2 + 2HgO$, gefällt; stehen beide Verbindungen in dem Molekularverhältnis von 3:1, so ist der gebildete Niederschlag noch reicher an Quecksilberoxyd. Ist das Molekularverhältnis zwischen $NaHCO^3$ und $HgCl^2$ wie 12:1, so scheidet sich ein Gemisch aus Quecksilberdioxychlorid: $HgCl^2 + 2HgO$, und Quecksilbertetraoxychlorid: $HgCl^2 + 4HgO$, aus, welches bei längerem Stehen der Flüssigkeit ganz in letztere Verbindung übergeht. Wird jedoch die Quecksilberchloridlösung mit einem großen Überschuß von saurem Natriumcarbonat (1 Mol. $HgCl^2$ mit 18 bis 20 Mol. $NaHCO^3$) zusammengebracht, so entsteht bei angemessener Verdünnung zunächst kein Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, sondern es bleibt letzteres als Trioxychlorid: $HgCl^2 + 3HgO$, in Lösung. Infolgedessen bleibt die Flüssigkeit entweder klar oder es zeigt sich in derselben nur eine schwache, weißliche Trübung. Erst nach Verlauf von einigen Minuten tritt eine Rotfärbung der Mischung von ausgeschiedenem Quecksilberoxychlorid ein, und zwar geschieht dies um so früher, je mehr das angewendete saure Natriumcarbonat an neutralem Salze: Na^2CO^3, enthält. Die Form und Farbe des ausgeschiedenen Quecksilberoxychlorids, ebenso die Zusammensetzung desselben, ist je nach der Menge des vorhandenen Na^2CO^3 eine sehr verschiedene (Gemenge von $HgCl^2 + 2HgO$ mit $HgCl^2 + 4HgO$). Nach den Versuchen von E. Biltz enthält das zu prüfende saure Natriumcarbonat höchstens 4 Proz. Na^2CO^3, wenn das Gemisch aus 30 g der Lösung desselben (s. oben) mit 5 g Quecksilberchloridlösung (1:20) nach Verlauf von drei Minuten noch keine rote Ausscheidung, sondern nur eine weißliche Trübung zeigt. Es sind höchstens 3 Proz. Na^2CO^3 vorhanden, wenn die gleiche Erscheinung in einer Mischung aus 30 g Natronlösung und 6 g Quecksilberlösung erst nach drei Minuten zu beobachten ist; höchstens 2 Proz. Na^2CO^3, wenn unter den gleichen Bedingungen 30 g Natronlösung mit 6,5 g Quecksilberlösung zusammengebracht werden können, und höchstens 1 Proz. Na^2CO^3 bei Anwendung von 30 g Natronlösung und 7 g Quecksilberlösung.

Natriumcarbonat fällt aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberoxychlorid, während zunächst die abgespaltene Kohlensäure als Natriumbicarbonat gebunden bleibt. Bei Anwendung gleicher Moleküle Na^2CO^3 und $HgCl^2$ entsteht anfangs ein rötlichbrauner, rasch dunkel werdender, amorpher Niederschlag, welcher sich schwer absetzt. Bei Anwendung eines Molekularverhältnisses

von 12 Na^2CO^3 auf 1 $HgCl^2$ entsteht ein lebhaft ziegelroter Niederschlag von Quecksilbertrioxychlorid: $HgCl^2 + 3HgO$. Fügt man dagegen Quecksilberchloridlösung zu einer Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich anfangs nur gelbes Quecksilberoxyd aus, die Bildung von Quecksilberoxychloriden erfolgt erst dann, sobald das bei der Wechselwirkung gebildete Natriumbicarbonat Oxychlorid aus dem weiter zugefügten Quecksilber zu bilden vermag.

3. Eine unter obigen Vorsichtsmaßregeln bereitete Auflösung von 2 g reinem Natriumbicarbonat in 30 g kalten Wassers bleibt auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) ungefärbt. Bei Gegenwart von 1 Proz. Na^2CO^3 erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte farblos, im auffallenden Lichte schwach rötlich gefärbt; bei einem Gehalt von 2 Proz. Na^2CO^3 erscheint die Mischung gerötet; auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwindet dieselbe wieder. Die Rotfärbung wird mit wachsendem Gehalt an Na^2CO^3 intensiver.

4. Ist das zu prüfende Natriumbicarbonat frei von Chloriden, Sulfaten und anderen fremden Salzen, so kann die Menge des vorhandenen Natriumcarbonats auch durch Ermittelung des Glührückstandes (aus etwa 1 g $NaHCO^3$) bestimmt werden. Das in dieser Weise zu prüfende Natriumbicarbonat werde zuvor zerrieben und 24 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

	Glührückstand
Reines $NaHCO^3$	63,10
1 Proz. Na^2CO^3	63,46
2 „ „	63,83
3 „ „	64,20
4 „ „	64,57
5 „ „	64,94

Zur direkten quantitativen Bestimmung des in dem käuflichen Natriumbicarbonat enthaltenen $NaHCO^3$ wäge man sich etwa 1 g einer zuvor 24 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Menge in einen Erlenmeyerschen Kolben und füge 20 ccm kohlensäurefreier Normal-Kalilauge zu. Nachdem sich das Natriumbicarbonat gelöst hat, setze man etwa 100 ccm ausgekochten und wieder erkalteten Wassers und hierauf so lange Chlorbaryumlösung (1 : 10) zu, als noch ein Niederschlag entsteht (etwa 40 ccm). Durch die im Überschuß zugesetzte Normal-Kalilauge wird das vorhandene Bicarbonat in Carbonat übergeführt:

$$\underset{(84)}{NaHCO^3} + \underset{(56,1)}{KOH} = NaKCO^3 + H^2O;$$

letzteres wird alsdann durch das Chlorbaryum vollständig als Baryumcarbonat abgeschieden, während der angewendete Überschuß von Normal-Kalilauge als Baryumhydroxyd in Lösung bleibt und daher, da sich hierdurch der Wirkungswert der Normal-Kalilauge nicht ändert, nach Zusatz von Phenolphtaleïn direkt mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, welche unter den eingehaltenen Bedingungen nicht auf das Baryumcarbonat einwirkt, zurücktitriert werden kann. Durch Subtraktion der hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure von den angewendeten 20 ccm Normal-Kalilauge erfährt man dann, da 1 ccm Normal-Salzsäure 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht (s. S. 574), unter Berücksichtigung obiger Gleichung, wieviel von letzterer zur Neutralisation von Natriumcarbonat erforderlich war:

$$NaKCO^3 + BaCl^2 = BaCO^3 + NaCl + KCl$$
$$BaCl^2 + 2KOH = Ba(OH)^2 + 2KCl.$$

Zur Ausführung dieser Rücktitration fügt man der Mischung, ohne den Niederschlag von Baryumcarbonat abzufiltrieren, einige Tropfen Phenol-

zu und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure unter kräftigem
n, bis die Rotfärbung eben verschwindet.
nen, man habe 1,1 g getrockneten Natriumbicarbonats abge-
20 ccm Normal-Kalilauge gesetzt, und die mit Chlorbaryum
ösung habe bis zum Verschwinden der durch Phenolphtaleïn her-
n Rotfärbung 70 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 7 ccm Normal-Salz-
raucht, so würden 20 — 7 = 13 ccm Normal-Kalilauge zur Über-
les in 1,1 g Bicarbonats enthaltenen $NaHCO^3$ in Carbonat ge-
in.
ach obiger Gleichung 56,1 g KOH = 1000 ccm Normal-Kalilauge
O^3 sättigen, so entspricht 1 ccm Normal-Kalilauge 0,084 g $NaHCO^3$.
vendeten 1,1 g käuflichen Natriumbicarbonats enthalten somit
4 = 1,092 g $NaHCO^3$ oder 99,27 Proz. $NaHCO^3$, bzw. 0,73 Proz.
wenn dasselbe wasserfrei und frei von sonstigen Verunreini-
war.
moniumcarbonat. Beim Glühen von 1 bis 2 g Natriumbicarbonat
Reagenzglase mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar,
nig werde eingesenktes, empfindliches, rotes Lackmuspapier gebläut.
triumthiosulfat. a) 1 bis 2 g Natriumcarbonat, mit 10 bis 20 g
ngerührt und mit etwas verdünntem Stärkekleister versetzt, werden
tz von einem Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung sofort dauernd blau
b) 1 bis 2 g Natriumbicarbonat, mit verdünnter, reiner Schwefel-
n Überschuß und hierauf mit einigen Körnchen reinen, schwefel-
es versetzt, veranlasse keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff
hwärzung von Bleipapier zu erkennen). c) Die Lösung von 1 bis
. prüfenden Natriumbicarbonats in der 20 fachen Menge Wassers
mit einigen dünnen Scheibchen metallischen Natriums versetzt und
nach deren Auflösung das durch Reduktion gebildete Schwefelnatrium durch frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung nachgewiesen (eintretende blauviolette Färbung).

Reinigung und Aufbewahrung des Natriumbicarbonats. Das käufliche Natriumbicarbonat läßt sich durch wiederholtes Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers leicht vom beigemengten Natriumcarbonat befreien. Das gut abgetropfte Salz werde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in Flaschen aufbewahrt, die mit trockenem Kohlensäureanhydrid gefüllt sind.

Neutrales Natriumcarbonat: $Na^2CO^3 + 10H^2O$.

Molekulargewicht: 286 *(284,11 H = 1; 286,26 O = 16).*

(In 100 Tln., Na: 16,10, C: 4,19, O: 16,77, H^2O: 62,94 oder Na^2O: 21,69, CO^2: 15,37, H^2O: 62,94.)

Syn.: *Natrum carbonicum*, *Natrium carbonicum*, *Sal sodae*, einfach kohlensaures Natron, neutrales kohlensaures Natrium, Soda, Natriumcarbonat, Dinatriumcarbonat.

Geschichtliches. Die Soda scheint schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu sein, jedoch wurde sie bis zum 18. Jahrh. als nicht verschieden von der Pottasche betrachtet. Unter dem *Nitrum* der Alten dürfte im wesentlichen wohl nur Soda zu verstehen sein. Durch die Untersuchungen von Duhamel (1736) und Marggraf (1759) wurde zunächst der Nachweis der Verschiedenheit von Soda und Pottasche geliefert. Bis gegen Ende des 18. Jahrh. geschah die Gewinnung der Soda hauptsächlich aus der

Asche der Strand- und Seepflanzen; erst zur Zeit der Kontinentalsperre (1794) wurde durch Nicolas Leblanc, Hausarzt des Herzogs von Orléans, welcher im Verein mit Dizé bereits 1791, wenn auch nur vorübergehend, in St. Denis eine Sodafabrik betrieb, die künstliche Darstellung derselben aus Kochsalz eingeführt. Neben dem Verfahren von Leblanc findet seit 1873 das, namentlich von Solvay vervollkommnete „Ammoniaksodabereitungsverfahren" ausgedehnte technische Verwendung.

Vorkommen. Das Natriumcarbonat findet sich in der Asche aller Pflanzen, besonders der Strand- und Seepflanzen, sowie in aller derjenigen, welche auf stark kochsalzhaltigem Boden gewachsen sind. Während in der Asche der Binnenlandpflanzen die Kaliumsalze überwiegen, treten in der der Seepflanzen die Natriumverbindungen in den Vordergrund. Im gelösten Zustande findet sich das Natriumcarbonat neben Natriumbicarbonat in vielen Mineralquellen, so z. B. in denen von Karlsbad, Vichy, Ems und Bilin. Als Natriumsesquicarbonat kommt das Natriumcarbonat in vielen Seen, den sogenannten Natronseen, vor, z. B. in Ungarn, in Ägypten, in Arabien, in den Ebenen des Schwarzen und Kaspischen Meeres, in Südamerika usw. Verdunsten derartige Natronseen, so scheidet sich Natriumsesquicarbonat in fester Gestalt ab, oder es wittert in der Nähe derselben aus dem Boden aus (Trona-, Uraosoda).

Darstellung. Die Gewinnung des rohen Natriumcarbonats ist nur eine fabrikmäßige, und zwar ist das dabei zugrundegelegte Verfahren ein verschiedenes, je nach dem Material, welches dabei Verwendung findet.

1. Natürliche Soda. Von den natürlichen, im wesentlichen aus Natriumsesquicarbonat: $Na^2CO^3 + NaHCO^3 + 2H^2O$, bestehenden Sodasorten, welche sich beim Austrocknen der Natronseen oder durch Auswitterung abscheiden, befinden sich vornehmlich zwei im Handel, nämlich die in Ägypten gewonnene Tronasoda, und die in Mexiko, sowie in Südamerika (Columbien) erzeugte Uraosoda. Kleinere Mengen von natürlicher Soda werden aus Ungarn unter dem Namen Szek oder Szekso in den Handel gebracht.

2. Soda aus Natronpflanzen. Der Gehalt der Asche der See- und Strandpflanzen an Natriumcarbonat ist ein verschiedener; er schwankt zwischen 5 und 30 Proz. Es handelt sich hierbei um Pflanzen, welche besonders den Gattungen *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Chenopodium*, *Fucus* usw. angehören. Je nach der Art der Pflanzen, aus denen diese Aschen gewonnen werden, haben dieselben eine verschiedene Zusammensetzung, und je nach dem Orte ihrer Gewinnung auch verschiedene Namen. So bezeichnet man die in Spanien, besonders aus *Salsola soda* erhaltene Asche, ebenso wie die daraus gewonnene Soda als Barilla oder nach den Ausfuhrhäfen auch als Soda von Alicante, Malaga usw.; die in Südfrankreich aus Salicorniaarten erzeugte als Salicor- oder Blanquettesoda; die aus Fucusarten bereitete als Kelp- (Schottland) und Varecsoda (Normandie).

3. Soda aus Kochsalz nach Leblanc. Nach diesem Verfahren, welches bis zum Jahre 1873 die größten Sodamengen des Handels lieferte, wird zunächst Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt und dieses dann durch Glühen mit Calciumcarbonat und Kohle in Natriumcarbonat verwandelt.

Über die Gewinnung des Natriumsulfats aus Chlornatrium siehe unter *Acid. hydrochloric. crud.* (S. 250). 100 Tle. des aus Kochsalz erzeugten

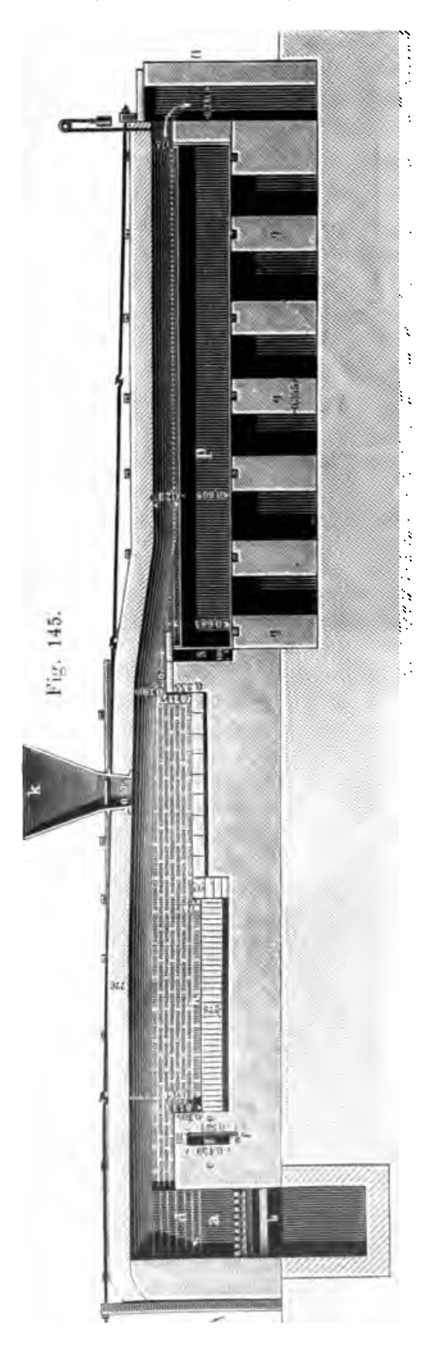


Fig. 145.

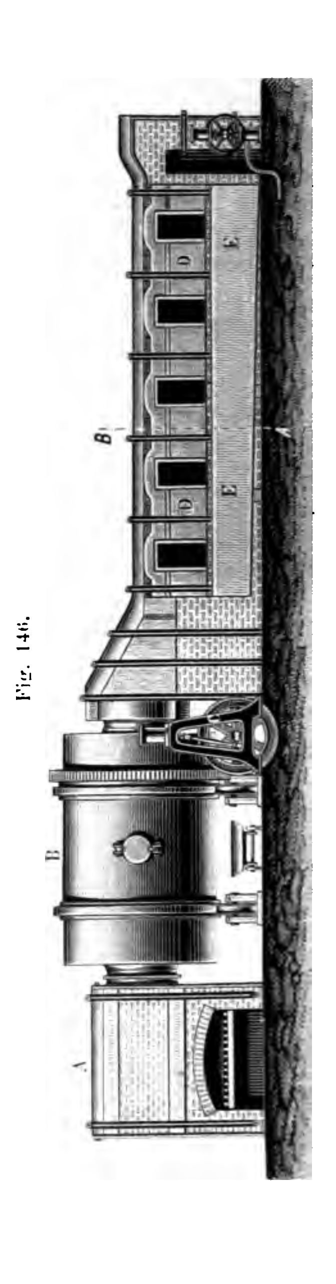


Fig. 146.

wasserfreien Natriumsulfats (Sulfats) werden mit 100 Tln. zerkleinerten Kalksteins (Calciumcarbonat) und 50 bis 60 Tln. zerkleinerter Steinkohle gemischt, und wird das Gemisch in Flammenöfen (flachen Herden, die direkt von der Flamme bestrichen werden), oder in neuerer Zeit (besonders in England) in rotierenden Sodaöfen (drehbaren eisernen, mit einer Ausfütterung von feuerfesten Steinen versehenen Zylindern, in welche die Flamme durch die Achse des Zylinders eintritt) geglüht. Die Beschickung der Flammenöfen (Fig. 145) mit den oberflächlich gemischten Rohmaterialien: Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Kohle, geschieht durch den Füllrumpf *k*, um zunächst in dem hinteren Teile des Ofens vorgewärmt und dann in den heißesten Teil *h* desselben gekrückt zu werden. Ist letzteres geschehen, so erfolgt sofort eine neue Beschickung. Auf dem Herde *h* wird die Masse durch seitliche Öffnungen mit eisernen Krücken durchgearbeitet, bis sie gleichmäßige Beschaffenheit und dickbreiige Konsistenz angenommen hat, um dann aus dem Ofen herausgekrückt zu werden.

Bei den rotierenden Sodaöfen (Fig. 146) ist ein Umkrücken der Masse überflüssig, da die innige Mischung derselben durch die Drehung des Zylinders *B* bewirkt wird. Ist der Prozeß beendet, so wird der Zylinder so gedreht, daß die verschlossene Öffnung nach unten zu stehen kommt, um durch Wegnahme des Verschlusses die Sodaschmelze in untergestellte eiserne Wagen zu entleeren.

Die aus den Sodaöfen austretende Flamme dient zur Verdampfung von Sodalösung, welche sich in den Pfannen *P* (Fig. 145) und *E*, *E* (Fig. 146) befindet.

Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd entsteht hierbei eine weiche Masse, welche neben Natriumcarbonat Calciumoxyd und Schwefelcalcium enthält. Der hierbei stattfindende Prozeß verläuft in der Weise, daß zunächst das Natriumsulfat durch die Kohle zu Schwefelnatrium reduziert wird:

Na^2SO^4	+	2 C	=	Na^2S	+	$2\,CO^2$
Natriumsulfat		Kohle		Schwefelnatrium		Kohlensäureanhydrid,

welches sich dann mit dem vorhandenen Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium umsetzt:

Na^2S	+	$CaCO^3$	=	Na^2CO^3	+	CaS
Schwefelnatrium		Calciumcarbonat				Schwefelcalcium.

Namentlich gegen Ende der Sodabildung nach dem Leblancschen Verfahren vollzieht sich noch ein sekundärer Prozeß, indem eine Reduktion des überschüssig zugesetzten Calciumcarbonats durch Kohle stattfindet:

$CaCO^3$	+	C	=	CaO	+	2 CO
Calciumcarbonat		Kohle		Calciumoxyd		Kohlenoxyd.

Die Beendigung des Sodabildungsprozesses gibt sich durch die Konsistenz und die gleichmäßige Beschaffenheit der Schmelze zu erkennen.

Wird die auf diese Weise erzeugte graue oder rötlich gefärbte Sodaschmelze, die nach dem Erkalten eine harte, mehr oder minder poröse Masse bildet, mit Wasser ausgelaugt, so geht das gebildete Natriumcarbonat in Lösung, während zunächst ein Gemisch aus Calciumoxyd und Schwefelcalcium[1]) — Sodarückstände — als dunkelgraue bis schwarze Masse ungelöst zurückbleibt. Ein Teil dieses Calciumoxyds veranlaßt beim Auslaugen, indem es im Verein mit Wasser auf das gelöste Natriumcarbonat einwirkt, die Bildung von Ätznatron, welches sich der Sodalauge beimengt:

[1]) Vielleicht zum Teil auch eine Verbindung von beiden: Calciumoxysulfid.

$$Na^2CO^3 + CaO + H^2O = 2NaOH + CaCO^3$$

Calciumoxyd Natriumhydroxyd Calciumcarbonat.

Ein kleiner Teil des bei dem Sodabildungsprozeß erzeugten Schwefelcalciums bewirkt bei dem Auslaugen der Sodaschmelze die Bildung einiger sekundärer Produkte, so namentlich von Schwefelnatrium und von Schwefeleisen, welche in Gestalt einer löslichen Doppelverbindung der Sodalauge eine grünlichbräunliche Farbe verleihen.

Bei dem Auslaugen der zerkleinerten Sodaschmelze ist man darauf bedacht, mit möglichst wenig Wasser eine möglichst vollständige Extraktion zu erzielen. Zu diesem Behufe bringt man die auflösende Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen der auszulaugenden Masse in Berührung, und zwar derartig, daß man die frisch auszulaugende Sodaschmelze zunächst mit fast gesättigter Lösung, dann mit verdünnterer Lösung und schließlich mit reinem Wasser behandelt.

Die Konzentration der durch Absetzen geklärten Sodalauge geschieht in eisernen Pfannen, die entweder von unten oder von oben durch oberschlächtiges, meist aus den Sodaöfen austretendes Feuer (Fig. 145 und Fig. 146) geheizt werden. In dem Maße, wie sich die Lauge durch Verdampfen vermindert, läßt man neue Mengen derselben nachfließen. Bei genügender Konzentration der Lauge scheidet sich kristallinisches Natriumcarbonat: $Na^2CO^3 + H^2O$, aus. Dasselbe wird von Zeit zu Zeit aus den Pfannen herausgezogen — ausgesoggt — und entweder durch Calcinieren im Flammenofen vollständig von Wasser befreit — calcinierte Soda — oder nochmals gelöst und die Lösung der Kristallisation überlassen. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natriumcarbonat mit 10 Mol. Kristallwasser ab: $Na^2CO^3 + 10H^2O$ — Kristallsoda, kristallisierte Soda.

Die nach wiederholtem Aussoggen der Rohsodalaugen schließlich zurückbleibende Mutterlauge, welche von Schwefeleisen-Schwefelnatrium rot gefärbt ist, die sogenannte Rotlauge, dient meist zur Herstellung von Ätznatron. Zu diesem Behufe dampft man die Rotlauge in gußeisernen Kesseln zur Trockne ein, wobei unter lebhaftem Schäumen eine Zersetzung des ebenfalls in der Lauge enthaltenen Ferrocyannatriums und Cyannatriums, welche ihre Entstehung dem Stickstoffgehalt der Steinkohle verdanken, eintritt, indem Ammoniak entweicht, und Eisenoxyd und graphitartige Kohle abgeschieden werden.

Ist das Schäumen beendet, so erhitzt man die schließlich bei dem Eindampfen zurückbleibende Salzmasse bis zum rotglühenden Fluß und bläst mittels eines eisernen Rohres so lange Luft in die geschmolzene Masse ein, bis alles Schwefelnatrium in Natriumsulfat verwandelt ist. Hierauf wird die geschmolzene Masse einige Stunden der Ruhe überlassen, um auf diese Weise eine Ablagerung des Eisenoxyds, des Natriumcarbonats und des Natriumsulfats am Boden des Kessels zu bewirken. Hat sich die Schmelze geklärt, so wird sie schließlich von dem Bodensatz abgeschöpft. Die in der Rotlauge befindlichen Verunreinigungen können auch durch Zusatz von etwas Natronsalpeter zu der schließlich resultierenden Schmelze zerstört werden.

Vergrößert man bei dem Leblancschen Verfahren der Sodagewinnung die Menge der verwendeten Kohle, so erreicht man dadurch gleichzeitig auch eine Vermehrung des Ätzkalks, welcher, wie oben erörtert, seine Entstehung der reduzierenden Wirkung der Kohle auf das Calciumcarbonat verdankt. Laugt man alsdann die Sodaschmelze mit heißem Wasser aus, so findet eine weitere Wechselwirkung zwischen dem erzeugten Ätzkalk und dem Natriumcarbonat statt, indem Ätznatron und Calciumcarbonat gebildet werden. Man

erhält also auf diese Weise eine Lauge, welche reich an Ätznatron und daher besonders zur Darstellung dieses Präparates (siehe oben) geeignet ist.

Manche englische Sodafabriken stellen sogar ausschließlich Ätznatron dar, indem sie die Rohsodalösung bis zum spezif. Gew. 1,11 verdünnen und alsdann in großen Eisenkesseln mit Ätzkalk kaustifizieren. Nach dem Absetzen wird hierauf die gebildete Natronlauge klar abgezogen und das restierende Calciumcarbonat auf einem Filter von gekörntem Kalkstein abgesogen und ausgewaschen. Die so gewonnene verdünnte Natronlauge wird alsdann zunächst in eisernen Pfannen, zuletzt in halbkugeligen, gußeisernen Schmelzgefäßen bis zum spezif. Gew. 1,5 eingedampft, um hierauf, gut bedeckt, der Klärung überlassen zu werden. Die von dem ausgeschiedenen Na^2CO^3, Na^2SO^4, NaCl usw. getrennte Lauge wird schließlich in denselben Schmelzgefäßen, unter Zusatz von 1 Proz. Natronsalpeter, weiter eingedampft, der Rückstand bei schwacher Rotglut geschmolzen und die Schmelze, nach abermaliger Klärung, abgeschöpft.

Soll die Rotlauge nicht auf Ätznatron, sondern weiter auf Soda verarbeitet werden, was in den meisten Fabriken geschieht, so wird dieselbe durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid (durch Koksfeuerung erzeugt) carbonisiert. Hierdurch wird das Natriumhydroxyd und auch das Schwefelnatrium (unter Schwefelwasserstoffentwickelung) in Natriumcarbonat verwandelt, sowie Aluminium und Eisen teilweise abgeschieden. Alsdann wird die geklärte Lösung zur Trockne verdampft, in der trockenen Salzmasse hierauf das beigemengte Ferrocyannatrium durch starkes Glühen zerstört, die Masse sodann nochmals in Wasser gelöst, die geklärte Lösung, wie oben erörtert ist, ausgesoggt und die ausgesoggte, gut abgetropfte Soda von neuem calciniert.

In einigen Fabriken wird das in der Rohsodalauge enthaltene Schwefeleisen-Schwefelnatrium vor dem Aussoggen durch Zusatz von Mangansuperoxyd und Einblasen von Luft oxydiert und dann die Lösung nach dem Absetzen eingedampft. Nur in seltenen Fällen wird behufs Herstellung von wasserfreier, calcinierter Soda die bei dem Auslaugen der Sodaschmelze erhaltene Sodalauge direkt mittels oberschlächtiger Feuerung zur Trockne eingedampft und der Rückstand alsdann in einem Flammenofen erhitzt, um das darin vorhandene Schwefelnatrium-Schwefeleisen zu oxydieren. Derartige Soda enthält neben anderen Verunreinigungen stets größere oder kleinere Mengen von Ätznatron.

Die calcinierte Leblanc-Soda hat in neuerer Zeit einen sehr gefährlichen Konkurrenten in der Ammoniaksoda erhalten, welche als rein weißes, lockeres, eisenfreies, kristallinisches Pulver von etwa 99 Proz. Na^2CO^3 in den Handel kommt. Aus letzterer Handelssoda wird gegenwärtig auch vielfach Kristallsoda: $Na^2CO^3 + 10H^2O$, durch Umkristallisieren aus Wasser dargestellt.

100 Tle. reinen, wasserfreien Natriumsulfats liefern theoretisch 74,65 Tle. Na^2CO^3; in praxi resultieren davon etwa 64 Tle.

Die bei dem Leblancschen Sodaprozeß verbleibenden, Schwefelcalcium-Calciumoxyd enthaltenden Rückstände — Sodarückstände — dienen zur Darstellung von Natriumthiosulfat (s. S. 593) oder zur Wiedergewinnung von Schwefel: regeneriertem Schwefel —. Von den verschiedenen hierzu in Vorschlag gebrachten Verfahren wird das von Claus-Chance gegenwärtig in England mit bestem Erfolge angewendet.

Nach Claus-Chance läßt man auf die in Wasser fein verteilten Sodarückstände Kohlensäureanhydrid, welches aus Kalk- oder Koksöfen ent-

, ..nwirken und sammelt das entweichende Schwefelwasserstoff-
ıcust in Gasometern:

$$2\,CaS + H^2O + CO^2 = Ca(SH)^2 + CaCO^3$$
$$Ca(SH)^2 + H^2O + CO^2 = CaCO^3 + 2\,H^2S.$$

hierbei ausgeschiedene Calciumcarbonat wird nach dem Trocknen m zur Sodadarstellung verwendet. Das Schwefelwasserstoffgas wird Fabrikation von Schwefelsäure benutzt, indem man es in den Kies- Luftüberschuß verbrennt:

$$H^2S + 3\,O = H^2O + SO^2,$$

es zur Gewinnung von Schwefel, indem man es zu diesem Zwecke ren, mit Eisenoxyd beschickten Öfen bei beschränktem Luftzutritt

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

's Eisenoxyd wird durch die Reaktion selbst zur dunkeln Rotglut ınd vermittelt infolgedessen als Kontaktsubstanz die glatte Zersetzung wefelwasserstoffs im Sinne obiger Gleichung. Der hierbei gebildete ldampf wird in gemauerten Kammern kondensiert, aus denen er im gten Zustande abgelassen wird.

Soda aus Kryolith. Nicht gerade beträchtliche Mengen von den (besonders in Nordamerika und in Eresund bei Kopenhagen) bei der Verarbeitung des Kryoliths, einer in Grönland und Island .al sich vorfindenden Doppelverbindung von Fluoraluminium und rium: $Al^2F^6 + 6\,NaF$, nach Thomsen gewonnen. Zu diesem Be- das Mineral im zerkleinerten Zustande zunächst mit Ätzkalk oder .le geglüht und so in lösliches Natriumaluminat und unlösliches .lcium übergeführt:

$$\underset{\text{Kryolith}}{(Al^2F^6 + 6\,NaF)} + \underset{\text{Calciumoxyd}}{6\,CaO} = \underset{\text{Fluorcalcium}}{6\,CaF^2} + \underset{\text{Natriumaluminat.}}{Na^6Al^2O^6}$$

Das Natriumaluminat wird mit Wasser ausgelaugt und in die konzentrierte Lösung desselben Kohlensäureanhydrid eingeleitet, wodurch Natriumcarbonat und Tonerdehydrat — Aluminiumhydroxyd —, welches sich kristallinisch ausscheidet, gebildet wird:

$$\underset{\text{Natriumaluminat}}{Na^6Al^2O^6} + 3\,CO^2 + 3\,H^2O = 3\,Na^2CO^3 + \underset{\text{Aluminiumhydroxyd.}}{Al^2(OH)^6}$$

Sobald die Zersetzung beendet ist, läßt man die trübe Flüssigkeit absetzen, zieht alsdann die Sodalösung von dem körnigen Niederschlag [$Al^2(OH)^6$] ab und laugt ihn schließlich vollständig mit Wasser aus. Die auf diese Weise erhaltene Sodalösung wird meist auf calcinierte Soda verarbeitet, das Aluminiumhydroxyd dagegen zur Darstellung von Aluminiumsulfat verwendet.

5. Ammoniaksoda. Der Ammoniaksodaprozeß, welcher immer mehr zur technischen Anwendung kommt, bezweckt eine direkte Überführung des Chlornatriums in Natriumcarbonat. Zu diesem Behufe wird gesättigte Kochsalzlösung mit saurem Ammoniumcarbonat in Wechselwirkung gesetzt, wobei schwer lösliches saures Natriumcarbonat und leicht lösliches Chlorammonium gebildet wird:

$$NaCl + (NH^4)HCO^3 = NaHCO^3 + NH^4Cl.$$

Um vorstehende Gleichung nach Möglichkeit zu verwirklichen, leitet man in konzentrierte, nahezu gesättigte Kochsalzlösung zunächst Ammoniak ein. Dies geschieht gewöhnlich in Kolonnenapparaten, in welche die Salzlösung von oben eingeführt wird, während das aus Chlorammonium und

Kalkmilch entwickelte Ammoniak von unten eintritt. Ist auf diese Weise die langsam herniederfließende Kochsalzlösung mit Ammoniak gesättigt und durch Absetzenlassen von ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumsalzen befreit, so wird dieselbe in zylindrische eiserne Gefäße mit kegelförmigem Unterteil von 10 bis 15 m Höhe, in welchen häufig Siebböden zur feineren Verteilung des Kohlensäureanhydrids eingeschaltet sind, gebracht und durch Kohlensäureanhydrid, welches unter Druck eingeleitet wird, gesättigt. Bei der Sättigung der ammoniakalischen Chlornatriumlösung mit Kohlensäureanhydrid ist es zur kristallinischen Abscheidung des Natriumbicarbonats erforderlich, die Temperatur sorgfältig auf 35 bis 40° C zu regulieren. Das sich allmählich ausscheidende kristallinische Natriumbicarbonat wird gesammelt, ausgeschleudert oder durch Saugpumpen (Vakuumfilter) von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nach dem Abtropfen durch schwaches Glühen in Öfen, die mit Rührwerk versehen sind, in neutrales Salz verwandelt. Das hierbei entweichende, etwas Ammoniumcarbonat enthaltende Kohlensäureanhydrid wird von neuem zur Umwandlung von Ammoniak, welches aus dem gebildeten, in den Mutterlaugen verbleibenden Salmiak durch Ätzkalk wieder erzeugt wird, in saures Ammoniumcarbonat benutzt.

6. Elektrolytische Soda. Wird Kochsalzlösung unter den auf S. 233 und 569 erörterten Bedingungen der Elektrolyse unterworfen, so bildet sich an der Kathode Ätznatron, welches durch Zuleiten von Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid in Natriumcarbonat oder von Kohlensäureanhydrid allein in das schwer lösliche Natriumbicarbonat übergeführt werden kann. Letzteres wird alsdann in der unter „Ammoniaksoda" angegebenen Weise gereinigt und in Natriumcarbonat übergeführt.

Reines Natriumcarbonat, *Natrium carbonicum depuratum.*

Die rohe Leblanc-Soda des Handels enthält neben anderen Verunreinigungen häufig kleinere oder größere Mengen von Chlornatrium und Natriumsulfat, von denen sie jedoch leicht durch Umkristallisation befreit werden kann. Die aus Ammoniaksoda bereitete Kristallsoda enthält nur geringe Mengen von Verunreinigungen. Zu diesem Behufe löse man die käufliche kristallisierte Soda in der halben Gewichtsmenge destillierten Wassers von 30 bis 40° auf, filtriere die Lösung und lasse dieselbe an einem kühlen Orte unter zeitweiligem Umrühren vollständig erkalten. Die dabei abgeschiedenen kleinen Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse dieselben gut abtropfen, wasche sie mit wenig kaltem Wasser oder einer gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat nach und trockne sie schließlich bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier. Durch nochmaliges Lösen in warmem Wasser und langsames Erkaltenlassen der Lösung läßt sich dieses klein kristallisierte Salz leicht in größere Kristalle verwandeln.

Um kleinere Mengen eines chemisch reinen Natriumcarbonats darzustellen, wasche man gepulvertes Natriumbicarbonat nötigenfalls zunächst so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis sich das Waschwasser als chlor- und schwefelsäurefrei erweist. Hierauf trockne man das ausgewaschene Bicarbonat und glühe es schwach in einem Silbertiegel oder blanken Eisentiegel. Das auf diese Weise gewonnene wasserfreie Natriumcarbonat kann durch Auflösen in heißem Wasser und Erkaltenlassen der filtrierten Lösung leicht in das wasserhaltige, kristallisierte Salz: $Na^2CO^3 + 10 H^2O$, verwandelt werden.

ı rtes Natriumcarbonat, *Natrium carbonicum siccum.*

Daı ellung dieses arzneilich angewendeten Salzes lasse man zergereinigtes Natriumcarbonat vor Staub geschützt bei einer 25° C ɪrsteigenden Temperatur in dünner Schicht vollständig verwittern e alsdann das auf diese Weise erhaltene weiße Pulver bei 40 bis . so lange, bis die anfänglich angewendete Soda die Hälfte ihres verloren hat.

derartig entwässerte Natriumcarbonat bildet ein weißes, kristalliılver, welches annähernd der Formel $Na^2CO^3 + 2H^2O$ entspricht. *Pharmac. germ., Ed. IV,* soll dasselbe wenigstens 74,2 Proz. wasserɹriumcarbonat: Na^2CO^3, enthalten (über die Gehaltsbestimmung siehe Bezüglich seiner Reinheit entspreche es dem reinen Natriumcarbonat.

genschaften. Das Natriumca bonat kristallisiert bei gewöhnſemperatur in großen, wasserhellen, monoklinen Säulen mit Kristallwasser: $Na^2CO^3 + 10H^2O$. Das spezifische Gewicht des ıerten Salzes beträgt 1,14 bei 16°. Beim Liegen an trockener rwittert das kristallisierte Natriumcarbonat sehr schnell und zerdem es nahezu die Hälfte an Gewicht verliert, zu einem feinen, Pulver: *Natrium carbonicum siccum.* Erhitzt, schmelzen die bei 34° C in ihrem Kristallwasser zu einer farblosen Flüssiglche bei fortgesetztem Erhit ein pulveriges Salz: Na^2CO^3 abscheidet. Dasselbe Salz ... l auch erhalten, wenn man das ıerte Natriumcarbonat bei 38° C oder im Vakuum über Schwefelsäure verwittern läßt. Bei 100° C tritt vollständige Entwässerung des Natriumcarbonats ein. Das vollkommen entwässerte Salz nimmt jedoch beim Liegen an feuchter Luft allmählich wieder Wasser auf.

Aus gesättigten Lösungen kristallisiert das Natriumcarbonat bei 30 bis 50° in rhombischen Kristallen mit 7 Mol. Wasser: $Na^2CO^3 + 7H^2O$.

In Wasser ist das kristallisierte Natriumcarbonat leicht löslich, und zwar scheint das Maximum der Löslichkeit etwas über dem Schmelzpunkte des Salzes, bei 38°, zu liegen. Nach Loewel lösen 100 Tle. Wasser von

0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63 Tle. ($Na^2CO^3 + 10H^2O$).

Die Abnahme der Löslichkeit des kristallisierten Natriumcarbonats über 38° beruht auf der Bildung eines an Kristallwasser ärmeren, in Wasser schwerer löslichen Salzes. Die wässerige Lösung besitzt infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung (s. S. 629) stark alkalische Reaktion und alkalischen Geschmack. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 853° und verliert dabei, wenn das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt wird, etwas Kohlensäure. Noch leichter schmilzt das wasserfreie Natriumcarbonat, wenn es mit Kaliumcarbonat in dem Verhältnis der Molekulargewichte gemischt wird. Aus der konzentrierten Lösung eines solchen Salzgemisches scheidet sich Kalium-Natriumcarbonat: $NaKCO^3 + 6H^2O$, in monoklinen Kristallen aus.

Anwendung. Das Natriumcarbonat findet in Künsten und Gewerben, sowie im pharmazeutischen und analytischen Laboratorium ausgedehnte Verwendung.

Die Gesamtproduktion an Soda beträgt zurzeit in Deutschland jährlich etwa 300 000 Tonnen, davon mehr als $^4/_5$ an Ammoniaksoda. Die Weltproduktion an Soda dürfte $1^1/_2$ Millionen Tonnen betragen (1 Tonne = 1000 kg), wovon England $^1/_3$ darstellt.

Prüfung. a) Rohes Natriumcarbonat.

Die rohe Soda bildet farblose, trockene Kristalle, welche in 100 Tln. 37,06 Tle. wasserfreies Salz: Na^2CO^3, enthalten. (Über diese Bestimmung siehe unten.)

In Wasser sei die Soda vollständig löslich zu einer farblosen Flüssigkeit; je eine Probe derselben (1 : 10) zeige, nachdem sie mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt ist, auf Zusatz von Silbernitratlösung: Chlornatrium, und auf Zusatz von Baryumnitratlösung: Natriumsulfat, nur eine sehr geringe Trübung.

Die mit Salzsäure sauer gemachte Sodalösung (1 : 2) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; ebensowenig erleide auch die ursprüngliche Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung: Metalle.

Natriumthiosulfat, Schwefelnatrium. Fügt man zu der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung des Natriumcarbonats sofort etwas Silbernitratlösung, so entstehe nur eine weißliche Trübung, keineswegs aber eine bräunlichschwarze von gebildetem Schwefelsilber.

b) Reines Natriumcarbonat.

Die Prüfung des reinen Natriumcarbonats ist in der gleichen Weise wie die Prüfung des rohen Salzes vorzunehmen: Es sei dasselbe jedoch frei von Chlornatrium, Schwefelnatrium, Natriumthiosulfat, Natriumsulfat und Ammoniumcarbonat. In einem Reagenzglase erhitzt, entwickele es daher keinen Geruch nach Ammoniak, ebensowenig färbe es hierbei eingesenktes rotes Lackmuspapier blau.

Die Bestimmung des Gehaltes einer Soda an wasserfreiem Natriumcarbonat: Na^2CO^3, wird ebenso wie die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche (s. dort) an K^2CO^3 auf maßanalytischem Wege ausgeführt. Zu diesem Zwecke wäge man sich bei kristallisierter Soda 10 bis 12,5 g, bei calcinierter etwa 5 g von einer möglichst gleichartigen, größeren Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Menge vorsichtig mit Hilfe eines Trichters in einen 250 ccm-Kolben, löse dieselbe in Wasser auf und verdünne dann die Lösung auf 250 ccm. Von der so bereiteten, gleichmäßig gemischten Lösung wende man alsdann zur Bestimmung des Na^2CO^3 50 ccm an und titriere diese Lösung, am einfachsten unter Benutzung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator, mit Normal-, bzw. $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, wie es unter Pottasche erörtert worden ist (vgl. S. 640 u. f. S.). Die Berechnung ist ebenfalls in analoger Weise auszuführen, indem 1 ccm Normal-Salzsäure 0,053 g Na^2CO^3 entspricht:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(73)}{2\,HCl} = 2\,NaCl + CO^2 + H^2O.$$

Nach der *Pharmac. germ., Ed. IV,* soll 1 g *Natrium carb. pur.* nicht weniger als 7 ccm, 1 g *Natrium carb. sicc.* nicht weniger als 14 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung gebrauchen, entsprechend einem Gehalt von 37,1, bzw. 74,2 Proz. Na^2CO^3. Auch bei kristallisierter Soda pflegt der Gehalt in Na^2CO^3 ausgedrückt zu werden.

ezifisches Gewicht der Natriumcarbonatlösung bei 15° nach Gerlach.

te)³ O	Spezif. Gew.	Prozente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Spezif. Gew.	Prozente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Spezif. Gew.	Prozente $Na^2CO^3 + 10H^2O$	Spezif. Gew.
	1,004	11	1,043	21	1,082	30	1,119
	1,008	12	1,047	22	1,086	31	1,123
[illegible]	1,012	13	1,050	23	1,090	32	1,126
[illegible]	1,016	14	1,054	24	1,094	33	1,130
[illegible]	1,020	15	1,058	25	1,099	34	1,135
[illegible]	1,023	16	1,062	26	1,103	35	1,139
[illegible]	1,027	17	1,066	27	1,106	36	1,143
[illegible]	1,031	18	1,070	28	1,110	37	1,147
[illegible]	1,035	19	1,074	29	1,114	38	1,150
[illegible]	1,039	20	1,078				

Bestimmung von Ätznatron neben Natriumcarbonat.

ie calcinierte Soda enthält häufig neben Na^2CO^3 beträchtliche Mengen .OH, welche für gewöhnlich bei der maßanalytischen Bestimmung mit 'CO³ berechnet werden. Sollte es darauf ankommen, diesen Gehalt OH gesondert zu bestimmen, so würde man dabei in folgender Weise zu verfahren haben: Man wäge sich etwa 5 g einer gut gemischten Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Probe genau ab, bringe dieselbe in einen 250 ccm-Kolben, löse die Probe in Wasser auf und verdünne schließlich die Flüssigkeit auf 250 ccm. Die auf diese Weise bereitete Sodalösung dient sowohl zur Bestimmung der Gesamtalkalität, als auch zur Bestimmung des vorhandenen Ätznatrons. Die Bestimmung der Gesamtalkalität geschieht, unter Anwendung von 50 ccm obiger Sodalösung und Benutzung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator, in der Weise, daß man die zur Neutralisation verbrauchte Normal-, bzw. $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure einfach, wie oben erörtert ist, auf Na^2CO^3 berechnet, ohne das vorhandene NaOH als solches zu berücksichtigen. Um das in jener Sodalösung vorhandene Ätznatron zu bestimmen, füge man zu 50 ccm obiger Sodalösung in einem Erlenmeyerschen Kolben so viel Chlorbaryumlösung (1 : 10) zu, als noch ein Niederschlag entsteht, setze einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titriere, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, unter kräftigem Umschwenken, mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Durch den Zusatz von Chlorbaryumlösung wird alles vorhandene Natriumcarbonat beseitigt:

$$Na^2CO^3 + BaCl^2 = BaCO^3 + 2\,NaCl.$$

Da das gleichzeitig vorhandene Natriumhydroxyd sich mit dem Chlorbaryum nur zu Chlornatrium und Baryumhydroxyd umsetzt, mithin seinen Wirkungswert gegenüber der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure nicht verändert und letztere unter diesen Bedingungen auf das ausgeschiedene Baryumcarbonat nicht einwirkt, so kann das Natriumhydroxyd aus dieser Lösung direkt bestimmt werden:

$$2\,NaOH + BaCl^2 = 2\,NaCl + Ba(OH)^2.$$

Beispiel für die Bestimmung von NaOH neben Na^2CO^3 in der calcinierten Soda.

Zur Bestimmung seien abgewogen 5,60 g calcinierte Soda, und diese in Wasser zu 250 ccm Flüssigkeit aufgelöst.

I. Bestimmung der Gesamtalkalität, ausgedrückt als Prozent Na^2CO^3. Angenommen, es seien zur Bestimmung 50 ccm obiger Sodalösung (= 1,12 g) angewendet und diese haben, unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator, 21,3 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung gebraucht. Die gleiche Menge an Normal-Salzsäure würde sich auch durch Restbestimmung ergeben, wenn man 50 ccm obiger Sodalösung (= 1,12 g) in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 30 ccm Normal-Salzsäure versetzt, damit einige Minuten lang mit aufgelegtem Uhrglase kocht und nach dem Abkühlen, unter Anwendung von Phenolphtaleïnlösung als Indikator, mit Normal-Kalilauge die nicht gebundene Normal-Salzsäure zurücktitriert. In letzterem Falle müßten 8,7 ccm Normal-Kalilauge zur Rücktitration verbraucht werden, da 1 ccm Normal-Kalilauge 1 ccm Normal-Salzsäure sättigt. Es würden mithin auch hier 30 — 8,7 = 21,3 ccm Normal-Salzsäure zur Neutralisation jener 50 ccm Sodalösung verbraucht sein. Nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{106 \\ (0,053)}}{Na^2CO^3} + \underset{\substack{73 \\ (0,0365)}}{2\,HCl} = 2\,NaCl + CO^2 + H^2O$$

neutralisieren jedoch 0,0365 g HCl (= 1 ccm Normal-Salzsäure) 0,053 g Na^2CO^3, die nach obigen Angaben verbrauchten 21,3 ccm Normal-Salzsäure entsprechen somit 21,3 × 0,053 = 1,1289 Na^2CO^3. In 1,12 g obiger Soda (= 50 ccm der angewendeten Lösung) sind somit 1,1289 g Na^2CO^3 oder 100,80 Proz. Na^2CO^3 enthalten:

$$1,12 : 1,1289 = 100 : x; \quad x = 100,80.$$

Ein derartiger, die Gesamtalkalität ausdrückender Gehalt an Na^2CO^3 ist natürlich nur möglich, wenn das neben Na^2CO^3 vorhandene NaOH mit auf Na^2CO^3 berechnet wird, wie es tatsächlich bei vorstehender Bestimmung der Fall war.

II. Bestimmung des vorhandenen NaOH. Angenommen, es seien von der nämlichen Sodalösung 50 ccm (= 1,12 g) mittels einer Pipette abgemessen worden und dieselben haben, nach dem Zusatz einer zur Ausfällung des Na^2CO^3 genügenden Menge Chlorbaryumlösung, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zur Neutralisation 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl erfordert.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(36,5)}{HCl} + \underset{(40)}{NaOH} = NaCl + H^2O$$

neutralisieren 36,5 g HCl 40 g NaOH, jene 0,0365 g werden somit 0,04 g NaOH sättigen.

Die angewendeten 50 ccm Sodalösung enthalten also 0,04 g NaOH, die Gesamtmenge von 250 ccm Sodalösung = 5,60 g calcinierter Soda wird somit 5 × 0,04 = 0,2 g NaOH oder 3,57 Proz. enthalten:

$$5,60 : 0,2 = 100 : x; \quad x = 3,57.$$

Diese 3,57 Proz. NaOH sind in der Gesamtalkalität, ausgedrückt als 100,80 Proz. Na^2CO^3, mit eingeschlossen, da sie bei deren Berechnung mit als Na^2CO^3 in Rechnung gestellt wurden. Um also die Menge von Na^2CO^3, welche wirklich in der analysierten Soda enthalten war, zu ermitteln, sind

NaOH auf Na^2CO^3 umzurechnen, und ist die hierbei sich ge von 100,80 abzuziehen. Da 2 Mol. NaOH = 80 Gew.-Tln., a^2CO^3 = 106 Gew.-Tln. entsprechen, so ergibt sich:

$$80 : 106 = 3{,}57 : x; \quad x = 4{,}73$$

$$100{,}80 - 4{,}73 = 96{,}07 \text{ Proz. } Na^2CO^3.$$

analysierte calcinierte Soda enthielt somit: 96,07 Proz. Na^2CO^3 und NaOH.

naloger Weise ist auch, wie bereits S. 572 erörtert wurde, in der ıge der Gehalt an Ätznatron: NaOH, und an Natriumcarbonat: ermitteln, nur wird hierbei die Gesamtalkalität als NaOH aus-nd alsdann die Differenz in dem nach I. und II. ermittelten halt NaOH auf Na^2CO^3 berechnet (2 Mol. NaOH oder 80 Gew.-Tle. l. Na^2CO^3 oder 106 Gew.-Tle.).

---

aures Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$. Dieses Salz findet sich allisierten Zustande zuweilen in Guanolagern vor (Teschenmacher, Vicke u. a.). Dasselbe bildet sich beim Einleiten von Kohlensäure l im Überschuß in wässerige Ammoniakflüssigkeit oder in eine kon-e, wässerige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats. Das saure iumcarbonat wird ferner als Rückstand erhalten, wenn das käufliche iumcarbonat längere Zeit an der Luft liegt, oder wenn es mit einer ng ungenügenden Menge Wassers behandelt wird. Das saure Ammo-onat kristallisiert in rhombischen, luftbeständigen, über 60° subli-Kristallen, welche im trockenen Zustande nicht nach Ammoniak Es löst sich bei 15° C in 8 Tln. Wasser, in Alkohol ist es unlöslich.

eutrales Ammoniumcarbonat: $(NH^4)^2CO^3 + H^2O$. Man erhält dieses Salz durch Behandeln des käuflichen Ammoniumcarbonats mit starker Ammoniakflüssigkeit. Dasselbe bildet feine, glänzende, wenig beständige, stark nach Ammoniak riechende Kristalle, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind.

Käufliches Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3 + NH^2\text{–}CO\text{–}ONH^4$.

(NH^3: 32,48, CO^2: 56,05, H^2O: 11,47.)

Syn.: *Ammonium carbonicum*, *Ammoniacum carbonicum*, *Sal volatile siccum*, *Alkali volatile siccum*, *Sal cornu cervi depuratum*, flüchtiges Laugensalz, Hirschhornsalz.

Geschichtliches. Das Ammoniumcarbonat wurde bereits durch Raymundus Lullus im 13. Jahrh. aus dem Harn dargestellt. Aus Salmiak ist das Salz jedoch erst im 15. Jahrh. durch Basilius Valentinus bereitet worden. Die Identität des aus verschiedenem tierischen Material gewonnenen Ammoniumcarbonats lehrte R. Dassie (1758). Besonders eingehend beschäftigte sich mit dem Studium der Ammoniumcarbonate E. Divers (1870).

Darstellung. Das Ammoniumcarbonat wurde früher im unreinen Zustande gewonnen, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Horn, Lederabfälle usw., der trockenen Destillation unterwarf. Das auf diese Weise dargestellte, mehr oder minder durch brenzliche Öle — Tieröl — verunreinigte Salz führte den Namen Hirschhornsalz, *Sal cornu cervi* oder *Ammonium carbonicum pyroleosum*. Durch wiederholte Sublimation mit Kohle wurde dieses Präparat alsdann von den fremden Beimengungen befreit.

Jetzt wird das Salz im großen durch Sublimation eines innigen, nicht vollständig trockenen Gemisches von Ammoniumsulfat, seltener von Chlor-

ammonium, mit Calciumcarbonat (Kreide), unter Zusatz von etwas Kohle, bereitet, wobei Calciumsulfat oder Chlorcalcium als Rückstand verbleibt, während Ammoniak und käufliches Ammoniumcarbonat, welche in geeigneten Vorlagen aufgefangen werden, sich verflüchtigen:

$$2(NH^4)^2SO^4 + 2CaCO^3 = (NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4)$$

Ammoniumsulfat Calciumcarbonat Käufliches Ammoniumcarbonat

$$+ H^2O + NH^3 + 2CaSO^4$$

Wasser Ammoniak Calciumsulfat.

Die Sublimation des käuflichen Ammoniumcarbonats wird in zylindrischen, gußeisernen Retorten ausgeführt; die Verdichtung der durch ein weites Rohr entweichenden Dämpfe geschieht in bleiernen, durch Wasser abgekühlten, zylindrischen oder viereckigen Behältern, von denen gewöhnlich zwei oder mehrere miteinander in Verbindung stehen. Die aus dem letzten Behälter entweichenden ammoniakalischen Dämpfe werden durch verdünnte Schwefelsäure geleitet.

Das auf diese Weise gewonnene Ammoniumcarbonat wird noch einer Resublimation in eisernen, mit zylindrischen bleiernen Hüten bedeckten Kesseln, welche durch die aus dem Retortenofen abziehende Wärme auf etwa 70° C geheizt werden, unterworfen. Dem zu resublimierenden Rohcarbonat wird eine geringe Menge Wasser zugesetzt, um das Sublimat in durchscheinenden, festen Massen zu erhalten.

Auch durch direkte Einwirkung von feuchtem Ammoniakgas, welches direkt aus Gaswasser durch Erhitzen mit Kalkmilch gewonnen wird, auf Kohlensäureanhydrid in Kondensationskammern, wird technisch Roh-Ammoniumcarbonat gewonnen:

$$3NH^3 + 2CO^2 + H^2O = (NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4).$$

Nach Divers soll bei der Darstellung des käuflichen Ammoniumcarbonats zunächst wasserhaltiges, carbaminsaures Ammonium entstehen und aus diesem erst bei der Resublimation mit wenig Wasser die Verbindung $(NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4)$ gebildet werden.

Eigenschaften. Das käufliche Ammoniumcarbonat bildet weiße, feste, durchscheinende Massen von faserig-kristallinischem Gefüge. Dasselbe besitzt einen stark ammoniakalischen, aber nicht brenzlichen Geruch und einen scharf laugenhaften Geschmack. Es löst sich vollständig in 4 Tln. Wasser von 15°, dagegen nur teilweise in Alkohol.

Das käufliche Ammoniumcarbonat besitzt keine ganz konstante Zusammensetzung. Dieselbe ändert sich mit der Bereitungsweise. Das früher aus tierischem Material dargestellte Ammoniumcarbonat näherte sich in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumsesquicarbonat: $(NH^4)^2CO^3 + 2NH^4.HCO^3$ oder $(NH^4)^4C^3O^8 + H^2O$.

Das gegenwärtig im Handel befindliche, nach obigen Angaben bereitete Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung meist einer Verbindung gleicher Moleküle sauren Ammoniumcarbonats: $NH^4.HCO^3$, und carbaminsauren Ammoniums: $NH^2—CO—ONH^4$, $NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4$.

Bewahrt man das käufliche Ammoniumcarbonat an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefäßen auf, so verflüchtigt sich das carbaminsaure Ammonium, indem es sich in Kohlensäureanhydrid und

Ammoniak spaltet, und als Rückstand verbleibt ein weißes, pulveriges, aus saurem Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$, bestehendes Salz:

$$(NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4) = NH^4.HCO^3 + 2NH^3 + CO^2.$$

Diese leichte Zersetzbarkeit des käuflichen Ammoniumcarbonats, welche sich bei längerer Aufbewahrung des Präparates durch einen mehr oder minder dicken, pulverigen Überzug der festen Stücke bemerkbar macht, bedingt einen sorgfältigen Verschluß der zur Aufbewahrung benutzten Gefäße. An den Stopfen derselben setzen sich nicht selten kleine Mengen von carbaminsaurem Ammonium an, welches seine Entstehung einer Wiedervereinigung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid verdankt (s. II. organ. Teil):

$$2NH^3 + CO^2 = NH^2—CO—ONH^4.$$

Bei 60° C verdampft das käufliche Ammoniumcarbonat ohne Zersetzung. Im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, liefert es Harnstoff: $CO(NH^2)^2$.

Behandelt man das käufliche Ammoniumcarbonat mit siedendem Alkohol von 90 bis 91 Proz., so wird es in seine Bestandteile zerlegt, indem das carbaminsaure Ammonium in Lösung geht, bzw. sich unter Zersetzung in CO^2 und NH^3 verflüchtigt, das saure Ammoniumcarbonat dagegen ungelöst bleibt. Letztere Verbindung bleibt auch ungelöst, wenn das käufliche Ammoniumcarbonat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser behandelt wird. Die wässerige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats enthält ein Gemisch aus saurem und neutralem Ammoniumcarbonat; in letzteres Salz wird das carbaminsaure Ammonium durch Aufnahme von Wasser verwandelt:

$$(NH^4.HCO^3 + NH^2—CO—ONH^4) + H^2O = NH^4.HCO^3 + (NH^4)^2CO^3.$$

Spezifisches Gewicht der Lösung eines käuflichen Ammoniumcarbonats von 31,3 Proz. NH^3 bei 15° nach Lunge:

Proz.:	3,18	6,04	8,93	11,86	14,83	17,70	20,70	23,78
Spezif. Gew. .	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08

Prüfung. Das käufliche Ammoniumcarbonat werde möglichst in weißen, stark nach Ammoniak riechenden, festen, durchscheinenden Stücken von faserig-kristallinischem Gefüge verwendet. Die sonstige gute Beschaffenheit desselben kennzeichnet sich durch folgendes Verhalten.

Flüchtigkeit. Ein kleines Stück des zu prüfenden Präparates hinterlasse beim Erhitzen auf einem Uhrglase im Wasserbade keinen Rückstand.

Löslichkeit. Das käufliche Ammoniumcarbonat sei in 4 bis 5 Tln. kalten Wassers vollkommen löslich. Ein beträchtlicher Gehalt an saurem Ammoniumcarbonat: $NH^4.HCO^3$, welches, wie oben erörtert, sich durch Zersetzung des käuflichen Präparates bildet, vermindert die Löslichkeit. Die wässerige Lösung zeige keinen empyreumatischen Geruch.

Schwefelwasserstoffwasser verändere die wässerige Auflösung des käuflichen Ammoniumcarbonats (1:20) nicht: Eisen usw., ebensowenig verursache ein Zusatz von Ammoniumoxalat eine Trübung: Calciumverbindungen.

Die mit Salzsäure sauer gemachte wässerige Lösung (1:20) erleide durch Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung: Ammoniumsulfat —, ebensowenig rufe Eisenchloridlösung eine

Rotfärbung hervor: Rhodanammonium. Die wässerige Lösung eines nicht zu geringen Quantums (5 g) des namentlich von der äußeren Schicht entnommenen Carbonats werde, nach Übersättigung mit Essigsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt: Blei.

Silbernitratlösung veranlasse in der wässerigen Lösung (1:20) nach darauf folgendem Zusatz von Salpetersäure im Überschuß keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorammonium. Eine bräunliche Färbung (Ag^2S) würde auf Ammoniumthiosulfat hinweisen.

Teerbestandteile. 1 bis 2 g käuflichen Ammoniumcarbonats mit Salpetersäure übersättigt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, liefern einen farblosen, bei stärkerem Erhitzen flüchtigen Rückstand.

Außer dem normalen, aus einer Vereinigung von saurem Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammonium bestehenden „käuflichen Ammoniumcarbonat" findet sich unter der gleichen Bezeichnung im Handel ein minderwertiges Produkt, welches seinem Ammoniakgehalt (21 bis 22 Proz.) nach im wesentlichen nur aus saurem Ammoniumcarbonat besteht. Das letztere ist dem normalen, 31 bis 32,5 Proz. NH^3 enthaltenden Präparat äußerlich und in den Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich, riecht jedoch viel schwächer nach Ammoniak und wird bei der Aufbewahrung oberflächlich nicht verändert. Zur weiteren Differenzierung dieser beiden „käuflichen Ammoniumcarbonate" kann die Ermittelung des Ammoniakgehaltes derselben dienen. Man wäge sich zu diesem Zwecke in einem geschlossenen Tiegel oder in einem Wägegläschen ein kompaktes, dem Innern des Präparates entnommenes Stück (0,3 bis 0,4 g) genau ab, trage dasselbe in 10 ccm Normal-Salzsäure, unter Nachspülen des zum Abwägen benutzten Gefäßes mit Wasser, ein, erhitze die Lösung mit aufgelegtem Uhrglase zum Kochen und titriere in der wieder abgekühlten Flüssigkeit den Säureüberschuß, unter Anwendung von Lackmus- oder Rosolsäurelösung (1:100) als Indikator, mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurück. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung gebrauchten Normal-Salzsäure entspricht 0,017 g NH^3 (s. S. 582).

Lithiumcarbonat: Li^2CO^3.

Molekulargewicht: 74 (*73,51 H = 1; 74,06 O = 16*).

[(Li: 18,98, C: 16,20, O: 64,82) oder (Li^2O: 40,59, CO^2: 59,41.)]

Syn.: *Lithium carbonicum*, *Lithion carbonicum*, kohlensaures Lithion.

Geschichtliches. Das Lithiumcarbonat ist zuerst aus Petalit von Arfvedson und Berzelius (1817) dargestellt. Mit der Gewinnung aus Lepidolith, sowie mit der näheren Untersuchung beschäftigten sich Stas, Troost, A. Müller, Filsinger u. a. In den Arzneischatz wurde es 1843 von Lipowitz eingeführt.

Darstellung. Das Lithiumcarbonat kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht aus den konzentrierten Lösungen von Lithiumhydroxyd, Chlorlithium oder Lithiumnitrat durch Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat abgeschieden werden. Bei der Darstellung des Lithiumcarbonats im großen geht man meist direkt von dem Lepidolith aus. Dieses Mineral enthält neben Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Kalium, Natrium und Fluor 3 bis 5 Proz. Lithium. Behufs Gewinnung des Lithiumcarbonats wird dieses Mineral zunächst geglüht, um es aufzulockern, alsdann fein gepulvert und unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme aufgeschlossen. Das vorhandene Fluor entweicht hierbei als Fluorsilicium, während die Basen unter gleichzeitiger Abscheidung von Kieselsäure in

ührt werden. Die Masse wird hierauf zur Verflüchtigung der ... schwach geglüht, nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen -haltene Lösung mit Kalkmilch gekocht, um Eisen und Tonerde en. Das Filtrat enthält neben kleinen Mengen von Kalk das Kalium, und Lithium als Hydroxyde in Lösung. Behufs Abscheidung des wird die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit asser aufgenommen und die konzentrierte Lösung mit Natrium- oder umcarbonat versetzt, wodurch sich das Lithium, namentlich in der in Gestalt seines schwer löslichen kohlensauren Salzes ausscheidet. erschlag wird gesammelt und durch Auswaschen mit kaltem besser mit verdünntem Alkohol von den übrigen beigemengten befreit (A. Müller).

weiteren Reinigung kann man das Lithiumcarbonat auch in Wasser en und Kohlensäureanhydrid bis zur Lösung einleiten, wobei 100 Tle. etwa 5 Tle. Li^2CO^3 in Form von $LiHCO^3$ lösen. Beim Erwärmen diese Weise erzielten Lösung scheidet sich dann reines Lithium-ab (Troost).

genschaften. Das Lithiumcarbonat ist ein geruchloses, weißes, hes, luftbeständiges Pulver von alkalischer Reaktion und alkalischem Geschmack. Bei 735° schmilzt dasselbe und gibt was Kohlensäureanhydrid ab. Beim Erkalten erstarrt das zene Lithiumcarbonat zu einer kristallinischen Masse, welche bindung von Lithiumoxyd mit Lithiumcarbonat enthält. An von 10° C erfordert es zur Lösung 71 Tle., an Wasser von 20° C von 50° C 85 Tle. und von 100° C 137 Tle. In Alkohol ist es unlöslich.

Kocht man das Lithiumcarbonat längere Zeit mit Wasser, so gibt es einen Teil seines Kohlensäuregehaltes ab, indem eine entsprechende Menge von Lithiumhydroxyd gebildet wird.

Das Lithiumcarbonat kennzeichnet sich leicht durch vorstehende Merkmale, sowie durch die Rotfärbung, welche es der nicht leuchtenden Flamme erteilt, wenn es mit Salzsäure befeuchtet mittels eines Platindrahtes in dieselbe eingeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergibt sich, außer durch obige Eigenschaften, durch folgende Merkmale:

Löslichkeit. 1 Tl. des Präparates werde von etwas weniger als 70 Tln. Wasser von 15° C nicht vollständig, dagegen von etwas mehr als 70 Tln. vollkommen klar gelöst: fremde kohlensaure Salze.

Die mit Salzsäure neutralisierte oder damit schwach sauer gemachte wässerige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium verändert: Metalle; ebensowenig erleide dieselbe auf Zusatz von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz, irgend welche Trübung.

Kalium- und Natriumcarbonat. 1 Tl. (0,2 g) der mit Salzsäure neutralisierten, wässerigen Lösung liefere beim Verdampfen einen Rückstand, welcher in der zehnfachen Menge Alkohol vollständig löslich ist. Etwa vorhandene Kalium- und Natriumverbindungen würden hierbei als Chlorverbindungen ungelöst bleiben.

Calciumcarbonat. Die klare, wässerige Lösung des Salzes, welche an sich nur sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat enthalten kann, werde nach Zusatz von Kaliumoxalatlösung nicht getrübt.

In Salpetersäure gelöst, erleide die mit Wasser verdünnte (1:20) Lösung durch Zusatz von Silbernitratlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorverbindungen. Zur Bestimmung des Gehaltes an Li^2CO^3 wäge man sich 0,5 bis 1 g des zuvor bei 100° C getrockneten Präparates genau ab und titriere dasselbe mit Normal-, bzw. $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (s. Bestimmung der Pottasche). Nach der Gleichung:

$$\underset{\substack{74\\(0,037)}}{Li^2CO^3} + \underset{\substack{73\\(0,0365)}}{2HCl} = 2LiCl + CO^2 + H^2O$$

entspricht 0,0365 g HCl = 1 ccm Normal-Salzsäure 0,037 g Li^2CO^3. Ein Gehalt an Kalium- oder Natriumcarbonat, sowie an Natriumbicarbonat würde sich durch einen Minderverbrauch an Normal-Salzsäure dokumentieren, da 1 ccm derselben 0,069 g K^2CO^3, 0,053 g Na^2CO^3 und 0,084 g $NaHCO^3$ entspricht. Nach der *Pharmac. germ., Ed. IV*, sollen 0,5 g getrockneten Lithiumcarbonats nicht weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung gebrauchen = 0,4938 g Li^2CO^3.

Ein saures Lithiumcarbonat: $LiHCO^3$, ist im isolierten Zustande nicht bekannt.

18. Überkohlensaure Salze, Percarbonate.

Kaliumpercarbonat: $K^2C^2O^6$, überkohlensaures Kalium, wird nach Constam und v. Hansen durch Elektrolyse einer auf —15° abgekühlten Kaliumcarbonatlösung erhalten. Blaustichiges, kristallinisches, an der Luft zerfließendes Pulver, welches bei 200 bis 300° in Kaliumcarbonat, CO^2 und Sauerstoff zerfällt. Die wässerige Lösung entwickelt schon bei 45° Sauerstoff. Das Kaliumpercarbonat wirkt, ähnlich wie das Kaliumpersulfat (s. S. 606), als kräftiges Oxydationsmittel. Mit verdünnten Säuren und auch mit Kalilauge liefert es Wasserstoffsuperoxyd. Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd und Silberoxyd werden unter lebhafter Sauerstoffentwickelung reduziert.

Natriumpercarbonat: Na^2CO^4 (?), soll nach Tanatar durch Lösen von Soda in Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. und Fällen dieser Flüssigkeit mit Alkohol erhalten werden.

19. Kieselsaure Salze, Silicate.

Kaliumsilicat. Verbindungen der Kieselsäure mit dem Kalium: Kaliumsilicate, finden sich natürlich in vielen Mineralien und Gesteinen vor — Feldspate, Glimmer, Granit, Gneis, Basalt usw. —, ebenso machen dieselben einen Hauptbestandteil des schwer schmelzbaren Glases aus. Gut charakterisierte, kristallisierte Salze sind dagegen nicht bekannt.

Als Wasserglas bezeichnet man wässerige Lösungen von Kalium- oder Natriumsilicat, oder Gemische von beiden: Doppelwasserglas. Bereits Glauber (1648) bereitete durch Zusammenschmelzen von Sand und Pottasche eine an der Luft zerfließende Masse und gab ihr den Namen *Oleum silicum*, Kieselfeuchtigkeit. Eine zuverlässige Darstellungsmethode des Wasserglases wurde jedoch erst 1818 durch J. v. Fuchs bekannt.

Da die Anionen der Kieselsäure sehr schwach sind, so sind die Alkalisilicate in ihren wässerigen Lösungen stark hydrolytisch gespalten; sie zeigen infolgedessen stark alkalische OH'-Reaktion (s. S. 114).

Ein Kaliummetasilicat: K^2SiO^3, entsteht als eine glasige, hygroskopische Masse beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle SiO^2 und K^2CO^3.

Das Kaliwasserglas wird durch Zusammenschmelzen von 45 Tln. Quarzsand, 30 Tln. Pottasche und 3 Tln. Kohlenpulver erhalten. Der Kiesel-

säuregehalt desselben ist ein größerer als der des Kaliummetasilicats. Die Zusammensetzung schwankt meist zwischen $K^2SiO^3 + SiO^2$ und $K^2SiO^3 + 3SiO^2$. Das nach obiger Angabe erhaltene Wasserglas bildet eine amorphe, durchsichtige, luftbeständige Masse, welche, nachdem sie fein gepulvert ist, sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser darin löst. Eine derartige Auflösung läßt sich dann bis zur Sirupkonsistenz eindampfen. Eine solche Lösung von Wasserglas trocknet an der Luft zu einem glasartigen, harten Firnis ein, man benutzt dieselbe daher im mehr oder minder verdünnten Zustande zum Anstrich und zur Imprägnation verschiedener Gegenstände, um letztere dadurch luft- und feuerbeständiger zu machen. Auch zur Fixierung von Wandgemälden — Stereochromie —, sowie zur Herstellung künstlicher Steine findet die Lösung des Wasserglases Verwendung.

Natriumsilicat. Auch das kieselsaure Natrium ist ein Bestandteil vieler Mineralien und des Glases. Ein Salz von der Zusammensetzung $Na^2SiO^3 + 6H^2O$ kristallisiert in leicht löslichen, monoklinen Kristallen aus einer Lösung von Kieselsäure in Natronhydrat. Ein Natriummetasilicat: Na^2SiO^3, wird auch gebildet beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Na^2CO^3 und SiO^2. Das Natronwasserglas, welches durch Zusammenschmelzen von 45 Tln. Quarzsand, 23 Tln. calcinierter Soda und 3 Tln. Kohle bereitet wird, entspricht in seinen Eigenschaften und in seiner Verwendung dem Kaliwasserglas.

Die *Pharmac. germ.*, *Ed. IV*, läßt das Natronwasserglas unter der Bezeichnung *Liquor natrii silicici* in Gestalt einer klaren, farblosen oder doch nur schwach gelblich gefärbten, alkalisch reagierenden Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,30 bis 1,40 verwenden.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Wasserglases ergibt sich zunächst durch die Farbe, das spezifische Gewicht und den Gehalt an Kieselsäure: SiO^2. Letzterer betrage nicht weniger als 25 Proz. (Über die Bestimmung s. S. 503.)
1 ccm Wasserglas, mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, zeige kein Aufbrausen: Natriumcarbonat; diese Mischung werde auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Werden gleiche Teile Wasserglas und Alkohol von 90 bis 91 Proz. miteinander verrieben, so scheide sich ein körniges, nicht breiiges oder schmieriges Salz in reichlicher Menge aus: kieselsäurearmes Wasserglas. Die von dem ausgeschiedenen Silicat abfiltrierte Flüssigkeit darf Curcumapapier nicht bräunen: Ätznatron.

Ein Ammoniumsilicat ist bisher nicht bekannt.

20. Schwefelverbindungen, Sulfide.

K^2S: Einfach-Schwefelkal.	Na^2S: Einfach-Schwefelnatr.	$(NH^4)^2S$: Einf.-Schwefelammonium,
K^2S^2: Zweifach-Schwefelkal.	Na^2S^2: Zweifach-Schwefelnatr.	
K^2S^3: Dreifach-Schwefelkal.	Na^2S^3: Dreifach-Schwefelnatr.	
K^2S^4: Vierfach-Schwefelkal.	Na^2S^4: Vierfach-Schwefelnatr.	
K^2S^5: Fünffach-Schwefelkal.	Na^2S^5: Fünffach-Schwefelnatr.	
KSH: Kaliumsulfhydrat	NaSH: Natriumsulfhydrat	$NH^4.SH$: Ammoniumsulfhydrat.

Mit der Darstellung und Untersuchung der Alkalisulfide beschäftigten sich Gay-Lussac, Berzelius, Schoene, F. W. Küster u. a. Der Schwefel ist ein so schwaches Anion S'', daß selbst die Alkalisulfide durch Wasser hydrolytisch gespalten werden, wie bereits aus der stark alkalischen OH'-Reaktion (s. S. 114) hervorgeht. Die Anionen der Polysulfide $S^{2}{''}$, $S^{3}{''}$, $S^{4}{''}$, $S^{5}{''}$ sind gelb gefärbt.

Das Kalium und das Natrium vereinigen sich unter heftiger Feuererscheinung direkt mit dem Schwefel, wenn sie damit zusammengeschmolzen werden. Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen entstehen hierbei Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide. Die gleichen Verbindungen entstehen auch, wenn man in der konzentrierten, wässerigen oder alkoholischen Lösung der Monosulfide die berechneten Schwefelmengen bei mäßiger Wärme auflöst oder die Monosulfide damit zusamenschmilzt (s. unten).

Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid: K^2S, wird erhalten durch Glühen eines innigen Gemisches aus 7 Tln. Kaliumsulfat und 2 Tln. sehr fein gepulverter Kohle in einem gut bedeckten Tiegel (Berthier):

$$K^2SO^4 + 4C = K^2S + 4CO.$$

In Lösung wird dasselbe erhalten, wenn man ein Volum konzentrierter Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann dieser Flüssigkeit noch ein gleiches Volum derselben Kalilauge zumischt. Das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumhydroxyd entstandene Kaliumsulfhydrat: KSH, vereinigt sich in konzentrierter Lösung mit dem zugefügten Kaliumhydroxyd zu Einfach-Schwefelkalium:

$$KSH + KOH = K^2S + H^2O.$$

Eigenschaften. Das Einfach-Schwefelkalium bildet im geschmolzenen Zustande eine schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer roten, kristallinischen, an der Luft zerfließenden Masse erstarrt. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch viel Wasser erleidet es eine hydrolytische Spaltung unter Bildung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd:

$$K^2S + H^2O = KSH + KOH.$$

Aus sehr konzentrierter Lösung kristallisiert das Salz mit 5 Mol. Kristallwasser: $K^2S + 5H^2O$, in zerfließlichen Prismen.

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Tln. Kaliumsulfat und 1 Tl. Kienruß entsteht ein an der Luft sich von selbst entzündendes — pyrophorisches — Schwefelkalium.

Kaliumsulfhydrat: KSH. Diese Verbindung entsteht durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum kristallisiert das Salz mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser: $KSH + {}^1/_2H^2O$, in farblosen, zerfließlichen Rhomboedern. Beim Kochen wird die wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd zersetzt.

Die Mehrfach-Schwefelkaliumverbindungen — Kaliumpolysulfide — bilden sich beim Zusammenschmelzen von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen, unter Beobachtung der zur Bildung derselben erforderlichen Temperatur, indem unter 600° Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, zwischen 600° und 800° Vierfach-Schwefelkalium: K^2S^4, und bei noch höherer Temperatur (900°) Dreifach-Schwefelkalium: K^2S^3, gebildet wird. Diese Kaliumpolysulfide bilden braungelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Massen. Leichter als die festen Verbindungen lassen sich die Lösungen derselben erhalten, wenn man eine konzentrierte, wässerige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen bei Abschluß der Luft kocht.

Schwefelleber.

Syn.: *Kalium sulfuratum, Hepar sulfuris.*

Geschichtliches. Bereits Plinius (1. Jahrh.) scheint die Schwefelleber gekannt zu haben. Albertus Magnus (13. Jahrh.) lehrte deren Bereitung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Pottasche. Die Bezeich-

elleber" rührt von Basilius Valentinus (15. Jahrh.) her.
hriften zur Darstellung gaben Spielmann (1766), Bucholz
Mit der Untersuchung der Schwefelleber beschäftigten sich
, Vauquelin, Gay-Lussac, Berzelius, F. L. Winckler u. a.

nter dem Namen Schwefelleber gebräuchliche Präparat ist
zu seiner Bereitung angewendeten Mengenverhältnissen und
innegehaltenen Temperatur ein Gemisch von verschiedenen
olysulfiden mit Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat. Die Schwefel-
d bereitet durch Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat und
ndet man hierbei auf 2 Tle. Kaliumcarbonat 1 Tl. Schwefel
das Erhitzen bei mäßigem Feuer nur so lange fort, bis
ickelung von Kohlensäureanhydrid aufgehört hat und die
nen gleichmäßigen Brei bildet, so besteht dieselbe im wesent-
s Dreif ... K^2S^3, und Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$:

$$3K^2CO^3 + 8S = 2K^2S^3 + K^2S^2O^3 + 3CO^2.$$
(414) (256)

zt man aber das Erhitzen bis zum ruhigen, dünnen Schmelzen
s fort, so enthält das Präparat neben Dreifach-Schwefelkalium
lich Kaliumsulfat, da bei höherer Temperatur das Kaliumthio-
S^2O^3, größtenteils in Kaliumsulfat: K^2SO^4, verwandelt wird:

$$4K^2S^2O^3 = 3K^2SO^4 + K^2S^5.$$

s hierbei gleichzeitig entstehende Fünffach-Schwefelkalium:
erlegt sich infolge der hohen Temperatur, welche bei diesem Prozeß obwaltet, zunächst in Vierfach-Schwefelkalium und Schwefel, und dieses weiter in Dreifach-Schwefelkalium und Schwefel. Der bei diesen Zersetzungsprozessen abgeschiedene Schwefel verbrennt.

Wendet man zur Darstellung der Schwefelleber gleiche Teile Kaliumcarbonat und Schwefel an, so bildet sich, solange die Temperatur 600° nicht übersteigt, Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, und Kaliumthiosulfat: $K^2S^2O^3$.

$$3K^2CO^3 + 12S = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3CO^2.$$
(414) (384)

In dem Maße, wie die Temperatur steigt, namentlich wenn man die Masse bis zum dünnen Schmelzen erhitzt, erleiden diese beiden Verbindungen, wie oben erörtert, eine Zerlegung, so daß schließlich auch hier im wesentlichen nur ein Gemisch aus Dreifach-Schwefelkalium und Kaliumsulfat als Endprodukt resultiert.

Die Schwefelleber ist in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, da bei Zutritt der Luft das darin enthaltene Dreifach-Schwefelkalium durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid eine Zersetzung erleidet, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel, Kaliumcarbonat, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat gebildet werden:

$$3K^2S^3 + CO^2 + H^2O + 7O = K^2CO^3 + K^2S^2O^3 + K^2SO^4 + H^2S + 5S.$$

Die Schwefelleber nimmt dann infolge dieser Zersetzung eine blassere, weißliche Färbung an.

Durch Säuren wird die Schwefelleber unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, z. B.:

$$K^2S^3 + 2HCl = 2KCl + H^2S + 2S.$$

a) Kalium sulfuratum pro balneo. Darstellung. In einem geräumigen, gußeisernen, gut bedeckten Tiegel oder Grapen wird ein Gemisch aus 2 Tln. gereinigter Pottasche von 90 Proz. K^2CO^3 und 1 Tl. Schwefel bei gelindem Feuer so lange erhitzt, bis das Schäumen aufgehört hat und die Masse einen gleichförmigen Brei bildet. Eine herausgenommene und erkaltete Probe löse sich nahezu klar in Wasser auf. Dieselbe ist dann noch heiß auf eine eiserne Platte oder in einen eisernen Mörser auszugießen, nach dem Erkalten grob zu zerstoßen und sofort in gut verschließbare, trockene Gefäße zu bringen.

Das auf obige Art gewonnene Präparat bildet eine trockene, zunächst leberbraune, später, infolge eines kleinen Gehaltes an Schwefeleisen, grüngelb gefärbte Masse, welche in destilliertem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand löslich ist.

b) Kalium sulfuratum pro usu interno. Darstellung. Zur Darstellung dieses Präparates werde ein inniges Gemenge von 2 Tln. reinen Kaliumcarbonats und 1 Tl. gereinigten Schwefels in einem bedeckten Porzellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Masse alsdann in einen Porzellanmörser ausgegossen und nach dem Erkalten grob zerstoßen.

Diese reine Schwefelleber bildet eine rötlichgelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Masse, welche an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. In ungefähr 2 Tln. destillierten Wassers muß sich dieselbe vollständig zu einer orangegelben, alkalischen Flüssigkeit lösen. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. ist das Präparat nur zum Teil löslich. Mischt man dagegen die im Verhältnis von 1:3 bereitete wässerige Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proz., so mache sich keine Trübung bemerkbar: Kaliumsulfat. Ein weiterer Alkoholzusatz veranlaßt eine Trübung, häufig auch die Bildung zweier Schichten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums werden wie die Kaliumverbindungen bereitet und gleichen denselben in ihren Eigenschaften.

Einfach-Schwefelnatrium: $Na^2S + 5H^2O$, wird erhalten, wenn man eine alkoholische Natriumhydroxydlösung (1:4) in zwei Teile teilt, den einen Teil dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und schließlich den anderen Teil zufügt. Das Einfach-Schwefelnatrium scheidet sich hierbei zunächst als weißes, klein-kristallinisches Produkt ab, das sich beim Erhitzen der Mischung auf 90° wieder löst, um sich dann in langen, prismatischen Kristallen wieder auszuscheiden. Unter gewissen Bedingungen kristallisiert das Einfach-Schwefelnatrium auch mit 9 Mol. Kristallwasser.

Das rohe Einfach-Schwefelnatrium, erhalten durch Glühen von 5 Tln. wasserfreiem Natriumsulfat und 25 Tln. Baryumsulfat (um das Schmelzen der Masse zu verhindern) mit 2 Tln. Holzkohle und 3 Tln. Steinkohle und Auslaugen der zusammengesinterten Masse mit heißem Wasser, dient in der Gerberei als Enthaarungsmittel.

Natriumsulfhydrat: NaSH, wird in Lösung erhalten beim Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoff.

Zweifach-Schwefelnatrium: $Na^2S^2 + 5H^2O$, bildet gelbe, zu strahligen Drusen gruppierte Kristalle.

…-Schwefelnatrium: $Na^2S^3 + 3H^2O$, scheidet sich bei …l goldgelben, konzentrisch gruppierten Kristallen ab.

…-Schwefelnatrium: $Na^2S^4 + 8H^2O$, kristallisiert bei — 15° C …oten Nadeln.

…fach-Schwefelnatrium: $Na^2S^5 + 8H^2O$, bildet bei — 5° dunkel…stalle.

…Zwei-, Drei-, Vier- und Fünffach-Schwefelnatrium werden durch … von alkoholischer Einfach-Schwefelnatriumlösung mit den berech…efelmengen dargestellt.

…erbindungen des Ammoniums mit dem Schwefel haben mit denen …ns eine große Ähnlichkeit.

Einfach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S$.

…se Verbindung ist im reinen Zustande nicht mit Sicherheit bekannt. … in farblosen Kristallen entstehen, wenn 2 Mol. Ammoniakgas und …hwefelwasserstoff bei — 18° C aufeinander einwirken (**Bineau**). In …er Lösung wird dieselbe erhalten, wenn man eine beliebige Menge …en Ammoniaks in zwei gleiche Teile teilt, den einen Teil davon mit …wasserstoff sättigt und dann den anderen zumischt. Eine solche …ildet eine farblose, alkalische, nach Ammoniak und Schwefelwasser…ende, leicht zersetzbare Flüssigkeit:

$$NH^4.OH + H^2S = NH^4.SH + H^2O,$$
$$NH^4.OH + NH^4.SH = (NH^4)^2S + H^2O.$$

…moniumsulfhydrat: $NH^4.S$… Diese Verbindung scheidet sich …n Nadeln oder Blättchen ab, wenn man alkoholische Ammoniak…t Schwefelwasserstoff sättigt:

$$NH^3 + H^2S = NH^4.SH.$$

Die wässerige Lösung dieses Salzes — **Schwefelammoniumlösung** oder *Liquor ammonii hydrosulfurati* — wird erhalten durch Sättigung einer wässerigen Ammoniaklösung (*Liquor ammonii caustici*) mit Schwefelwasserstoff. Frisch bereitet ist diese Lösung farblos, bei Berührung mit der Luft färbt sie sich indessen sehr bald gelb, indem Zweifach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S^2$, und Ammoniumthiosulfat: $(NH^4)^2S^2O^3$, gebildet werden:

$$4NH^4.SH + 5O = (NH^4)^2S^2 + (NH^4)^2S^2O^3 + 2H^2O.$$

Durch weitere Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Ammoniumhydrosulfidlösung schließlich eine vollständige Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Ammoniumsulfat gebildet wird:

$$4NH^4.SH + 10O = 2(NH^4)^2SO^4 + 2S + 2H^2O.$$

Um eine derartige Zersetzung der Schwefelammoniumlösung zu vermeiden, ist dieselbe in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Die wässerige Auflösung des Ammoniumsulfhydrats findet eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie, sowohl um einzelne Schwefelmetalle, welche damit lösliche Doppelverbindungen eingehen, wie z. B. die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns, von anderen darin nicht löslichen zu trennen, als auch um Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff direkt nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle abzuscheiden (s. S. 200).

Fünffach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S^5$. Wird in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfhydrat so viel Schwefel als möglich gelöst und die Flüssigkeit alsdann abwechselnd mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt sie schließlich zu einer kristallinischen Masse, welche sich jedoch durch Erwärmen auf 40 bis 50° C wieder löst. Beim lang-

samen Erkalten scheiden sich alsdann orangerote Prismen von Ammoniumpentasulfid aus. Beim Aufbewahren in warmer, trockener Luft geht es in Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ammoniumheptasulfid: $(NH^4)^2S^7$, über. Letzteres verbleibt in rubinroten, ziemlich beständigen Kristallen (Fritzsche).

Das Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelammonium ist im isolierten Zustande nicht sicher bekannt.

Als eine konzentrierte Lösung von Ammoniumpolysulfiden ist die früher arzneilich angewendete „flüssige Schwefelleber", *Liquor sulfuris fumans Beguini*, anzusehen. Dieses Produkt wird erhalten durch Destillation eines innigen Gemisches aus 1 Tl. Schwefel, 2 Tln. Chlorammonium und 2 bis 3 Tln. Ätzkalk. Braune, unangenehm riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Bisweilen wurde das Destillat auch in 2 Tle. Wasser eingeleitet.

Die Einfach-Schwefelalkalien und die Alkalisulfhydrate entwickeln auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff, ohne dabei Schwefel abzuscheiden, wogegen die Polysulfide durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden (s. S. 191).

Gruppe der alkalischen Erdmetalle.

Die Gruppe der alkalischen Erdmetalle wird durch drei zweiwertige, stark elektropositive Elemente, das Calcium: Ca, das Baryum: Ba, und das Strontium: Sr, gebildet. Man bezeichnet diese Elemente als alkalische Erdmetalle, weil ihre Sauerstoffverbindungen einesteils mit denen der Alkalimetalle, anderenteils aber auch mit denen anderer Metalle, welche man früher als Erden bezeichnete (z. B. dem Aluminium), eine gewisse Übereinstimmung zeigen.

Die Metalle selbst besitzen einen starken Glanz und eine silberweiße Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hart und duktil. Sie schmelzen erst bei Rotglut. Die Elektroaffinität (s. S. 536) dieser Elemente ist geringer als die der Alkalimetalle. An trockener Luft sind die alkalischen Erdmetalle ziemlich unveränderlich, an feuchter Luft bekleiden sie sich jedoch schnell mit einer Schicht von Hydroxyd. Sie sind spezifisch schwerer als Wasser und zersetzen dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden. An der Luft erhitzt, verbrennen die Metalle mit glänzendem Licht zu Metalloxyden: alkalischen Erden. Letztere sind von weißer Farbe und besitzen eine erdige Beschaffenheit. Bei den gewöhnlich erreichbaren Hitzegraden sind sie feuerbeständig; durch Wasserstoff oder Kohlenstoff werden sie auch bei hoher Temperatur nicht reduziert. Bei den Temperaturen der elektrischen Öfen (2500 bis 3000° C) tritt jedoch Schmelzen und Reduktion ein.

Mit dem Wachsen des Atomgewichtes und des Atomvolums (siehe S. 109) nimmt der elektropositive Charakter und die chemische Energie der alkalischen Erdmetalle zu. Baryum zersetzt daher das Wasser lebhafter und oxydiert sich leichter als Strontium und Calcium.

Die Oxyde dieser drei alkalischen Erdmetalle sind stark basischer Natur und vereinigen sich infolgedessen direkt mit Wasser zu Hydr-

tischen alkalischen Erden. Letztere sind in Wasser uch ungleich schwieriger als die entsprechenden Verbin-kalimetalle; sie besitzen infolge starker Ionisierung stark ktion und einen ätzenden, laugenhaften Geschmack. An ziehen die Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle reanhydrid an und verwandeln sich infolgedessen in kohlen-e. Von den Hydroxyden der alkalischen Erdmetalle ist das ydroxyd die schwächste, das Baryumhydroxyd die stärkste zte s löst sich ziemlich leicht in Wasser, zersetzt sich nicht hen und absorbiert sehr rasch CO^2. Das Strontium steht in m en Verhalten in der Mitte zwischen Calcium und Baryum. en Verbindungen treten die alkalischen Erdmetalle, wie schon , zwe[illegible] [illegible] bi[illegible] in ihren wässerigen Lösungen zweiwertige, farb[illegible] Kationen. Die Salze derselben sind weiß blos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Die Halogen-ungen mit Ausnahme der Fluorverbindungen, ebenso die sal-uren und essigsauren Salze, sind in Wasser leicht löslich, dagegen ch die kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze ser wenig oder gar nicht auf — Unterschied von den ent-iden Salzen der Alkalimetalle. Letztere Verbindungen naher durch Fällung mit den entsprechenden Alkalisalzen aus ingen der alkalischen Erdmetallsalze abgeschieden werden. hwefelwasserstoff werden die Auflösungen der alkalischen Erd-metallsalze nicht gefällt; durch Schwefelammonium nur dann, wenn eine Säure vorhanden ist, die mit den alkalischen Erdmetallen unlösliche Salze bildet: Phosphorsäure, Oxalsäure. Ammoniumcarbonat scheidet die alkalischen Erdmetalle aus ihren löslichen Salzen in Gestalt von Carbonaten ab.

Calcium, Ca.

Atomgewicht: 40,1 (*39,8 H = 1*); zweiwertig.

Geschichtliches. Kalkerde ist erst 1782 durch Bergmann von anderen Erden unterschieden. Die rotgelbe Färbung der Flamme durch Chlorcalcium beobachtete 1796 Ribbentrop, den sicheren Nachweis des Calciums durch Oxalsäure bewies 1801 Darracq. Das metallische Calcium ist zuerst 1808 von Davy durch Elektrolyse aus dem Calciumoxyd, unter Zusatz von Quecksilber, abgeschieden worden. In reinem Zustande wurde es von Bunsen und Matthiesen durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums, bei Gegenwart von Quecksilber, 1854/55 erhalten. Im größeren Maßstabe wurde das Calcium erst 1902 von Ruff und Plato (s. unten) dargestellt. Jetzt wird dasselbe technisch von Siemens u. Halske, sowie den elektrochemischen Werken in Bitterfeld gewonnen.

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den am meisten in der Natur verbreiteten Elementen. Es findet sich jedoch nirgends im metallischen Zustande, sondern stets nur in salzartigen Verbindungen. So kommt dasselbe vor in Verbindung mit Fluor als Fluorcalcium: CaF^2, — Flußspat —; mit Chlor als Chlorcalcium: $CaCl^2$, im Meer-

und Mineralwasser, sowie als Doppelverbindung von Chlorcalcium mit Chlormagnesium im Tachhydrit: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$. Die verbreitetste Verbindung des Calciums ist das Calciumcarbonat: $CaCO^3$ (s. dort). In größerer Menge findet sich das Calcium ferner als Calciumsulfat: $CaSO^4$, und führt als solches im wasserfreien Zustande den Namen Anhydrit; im wasserhaltigen: $CaSO^4 + 2H^2O$, den Namen Gips. Auch als Calciumphosphat (s. dort), und als Calciumsilicat, einem Bestandteil vieler Silicate, kommt das Calcium in beträchtlicher Menge in der Natur vor.

Calciumsalze fehlen ferner nie unter den anorganischen Bestandteilen der Pflanzen und Tiere. Auch in der Sonnenatmosphäre, in einigen Fixsternen und in einigen Meteoriten ist das Calcium nachgewiesen worden.

Darstellung. Das metallische Calcium kann durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorcalcium mittels des elektrischen Stromes, sowie durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium (Moissan), oder durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium bereitet werden.

Nach Ruff und Plato wird ein Gemisch aus 100 Tln. wasserfreien Chlorcalciums und 16,5 Tln. Flußspat bei 800° derartig der Elektrolyse unterworfen, daß die 2 mm dicke Anode aus Retortengraphit und die 2 mm dicke Eisenkathode nur wenig in die geschmolzene Masse eintauchen. Das Calcium scheidet sich als geschmolzene Kugel an der Kathode ab.

Eigenschaften. Das Calcium ist ein silberweißes, stark glänzendes, zähes, dehnbares Metall vom spezif. Gew. 1,54 (K. Arndt), welches härter ist als Blei. An trockener Luft ist es beständig, an feuchter Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Wasser wird durch Calcium allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, stürmisch bei Gegenwart von wenig Salzsäure, ohne daß sich jedoch der Wasserstoff dabei entzündet. Chlor greift das Calcium bei gewöhnlicher Temperatur nicht an (Moissan). Bei Rotglut verbindet es sich mit Wasserstoff zu Calciumhydrür: CaH^2, einer weißen Masse vom spezif. Gew. 1,7. Das Calciummetall schmilzt bei 810° (K. Arndt) und verbrennt bei Luftzutritt mit intensiv gelbem Licht.

Die Verbindungen des Calciums zeigen das im vorstehenden für die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle erörterte Verhalten. Sie werden weiter erkannt durch folgende Reaktion.

Erkennung. Ammonium-, Kalium- und Natriumcarbonat fällen aus Calciumsalzlösungen amorphes, allmählich jedoch kristallinisch werdendes Calciumcarbonat: $CaCO^3$. Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus konzentrierten Calciumsalzlösungen Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, aus. Ammoniak ruft keine Fällung hervor. Die sehr verdünnte Lösung des Calciumsalzes wird durch verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht gefällt: Unterschied von den Baryum- und Strontiumsalzen; in konzentrierten Lösungen entsteht jedoch ein weißer Niederschlag von Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$, welcher sich in viel Wasser, leichter noch in Säuren wieder auflöst.

'atlösung, Gipswasser — veranlaßt in den Lösungen ...lze keine Fällung. Oxalsäure und oxalsaure Salze .ciumverbindungen in neutraler oder essigsaurer Lösung ıg in Gestalt von Calciumoxalat: $CaC^2O^4 + H^2O$, welches in Essigsäure und Oxalsäure unlöslich, löslich aber in Salzsäure etersäure ist. Die Gegenwart von freiem Ammoniak beschleu- Fällung.

in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen sind zuvor in Salzsäure die Lösung ist hierauf mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch zu machen ı mit Oxalsäurelösung oder der Lösung eines oxalsauren Alkalis zu ..ı. Sollte sich das betreffende Calciumsalz in Salzsäure nur schwierig ›llständig lösen, oder sollte in der salzsauren Lösung durch Ammo- in schon eine Fällung verursacht werden — phosphorsaures, oxal- alcium —, so koche man dasselbe einige Zeit lang mit konzentrierter carbonatlösung oder schmelze dasselbe mit der drei- bis vierfachen wasserfreien Natriumcarbonats, wasche den Rückstand gut aus — ıterem Falle, nachdem man die Schmelze mit heißem Wasser auf- ht hat — und löse denselben in E sigsäure auf. Die auf diese Weise e Lösung ist dann, wie oben erörtert, zu prüfen.

iumchromat, Kaliumdichı omat und Kieselfluorwasser- ıre fällen Calciumsalze nicht. Unterschied von den Baryum- Ferrocyankalium scheidet aus der mit viel Chlorammonium en Calciumsalzlösung allmählich einen weißen, kristallinischen chlag, Ferrocyanammoniumcalcium, ab.

Behufs Nachweisung des Calciums neben Baryum- und Strontiumverbindungen fälle man die beiden letzteren Basen zunächst durch verdünnte Schwefelsäure vollständig aus, filtriere den Niederschlag nach einiger Zeit ab und setze zu dem Filtrat Kaliumoxalat und so viel Ammoniak, daß die umgeschüttelte Flüssigkeit danach riecht. Ein dadurch erzeugter Niederschlag zeigt die Gegenwart des Calciums an.

Die in Alkohol löslichen Calciumsalze: Chlorcalcium, Calciumnitrat — erteilen der Alkoholflamme eine gelbrote Farbe. Ebenso färben auch die leichter zersetzbaren Calciumverbindungen, besonders das Chlorcalcium, die farblose Flamme gelbrot, wenn sie am Platindraht in dieselbe eingeführt werden. Das Spektrum der Calciumflamme (siehe Spektraltafel) enthält charakteristische grüne und orangegelbe Linien.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Calciums geschieht entweder als Calciumsulfat oder zweckmäßiger als Calciumoxyd.

a) Um das Calcium als Calciumsulfat zu bestimmen, versetze man die betreffende Lösung mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure und alsdann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols. Nach zwölfstündigem Stehen werde der Niederschlag abfiltriert und mit einem Gemisch aus 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages schütte man denselben auf ein Stück Glanzpapier, verbrenne das Filter in der Platinspirale, befeuchte dann die in einen gewogenen Tiegel geschüttete Asche mit etwas verdünnter Schwefelsäure (um etwa gebildetes Schwefelcalcium in Calciumsulfat zurückzuführen), verjage die Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen, schütte dann den Niederschlag

in den Tiegel und erhitze schließlich bis zum schwachen Glühen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(136,1)}{CaSO^4} : \underset{(40,1)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaSO^4 : x.$$

b) Die gewöhnliche Methode der Bestimmung des Calciums ist die der Abscheidung desselben als Calciumoxalat in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung und des Überführens letzterer Verbindung durch starkes Glühen in Calciumoxyd. Zu diesem Behufe wird die betreffende Kalksalzlösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einer genügenden Menge Ammoniumoxalatlösung versetzt und die Mischung an einen warmen Ort, unter zeitweiligem Umrühren, behufs Abscheidung des Niederschlages in kristallinischer Form, gestellt. Es werden hierzu meistens einige Stunden erforderlich sein. Der Niederschlag ist alsdann abzufiltrieren, auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen. Letztere Operation geschieht in der Weise, daß man den Niederschlag und die Filterasche zunächst im Platintiegel schwach glüht, schließlich aber dieselben im Gebläse oder im Hempelschen Glühofen (siehe S. 505) bis zum anfangenden Weißglühen erhitzt. Der in dem gut bedeckten Tiegel zu wägende Rückstand besteht dann aus Calciumoxyd: CaO. In Ermangelung eines Gebläses oder Glühofens erhitze man das Calciumoxalat nur auf der Gas- oder Weingeistflamme zur dunkeln Rotglut, befeuchte den Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat, verdampfe dieselbe im Wasserbade und erhitze schließlich den Tiegel mäßig auf der direkten Flamme, jedoch nicht bis zum Glühen. Der Rückstand besteht in letzterem Falle aus Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Die Berechnung geschieht nach den Ansätzen:

$$\underset{(56,1)}{CaO} : \underset{(40,1)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaO : x$$

oder in letzterem Falle:

$$\underset{(100,1)}{CaCO^3} : \underset{(40,1)}{Ca} = \text{gefundene Menge } CaCO^3 : x.$$

Die Bestimmungsmethode b) gibt genauere Resultate als a), weil durch verdünnte Schwefelsäure, selbst bei Gegenwart von Alkohol, nicht alles Calcium als Calciumsulfat abgeschieden wird, sondern ein kleiner Teil davon in Lösung verbleibt.

Über die Trennung des Kalkes von der Phosphorsäure s. S. 368.

Baryum, Ba.

Atomgewicht: 137,4 (*136,4 H = 1*); zweiwertig.

Geschichtliches. Scheele (1774) und kurz darauf Gahn (1775) erkannten, daß in dem Schwerspat eine besondere Erde enthalten sei. Dieselbe wurde anfänglich Schwererde, *Terra ponderosa*, später Baryt, von βαρύς: schwer, genannt. Die Anwendung der Baryumsalze als Reagens auf Schwefelsäure lehrte Bergmann am Ende des 18. Jahrh. Das Metall selbst ist zuerst von Bunsen und Matthiesen (1855) auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum, bei Gegenwart von Quecksilber, dargestellt worden.

Vorkommen. Das Baryum findet sich in der Natur hauptsächlich in zwei Verbindungen, dem Baryumsulfat: $BaSO^4$, — Schwerspat — und dem Baryumcarbonat: $BaCO^3$, — Witherit —. Seltener findet sich das Baryum im Barytocoelestin: (Ba, Sr, Ca) SO^4, im Barytocalcit: (Ba, Ca) CO^3, im Psilomelan: (Mn, Ba) $O + 2MnO^2$,

in einigen Silicaten (Harmotom, Brewsterit, Hyalophan), im Granit des Kinzigtals, in einigen Feldspatarten, in der Asche einiger Holzpflanzen (Buchenholzasche — Eckardt, Boedecker —), im Meerwasser, in der Kreuznacher Elisabethquelle usw.

Eigenschaften. Das durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorbaryums mittels des elektrischen Stromes dargestellte Baryum bildet ein silberweißes, unterhalb 1000° schmelzendes, bei etwa 1150° siedendes, bei lebhafter Rotglut flüchtiges Metall (Gunz), welches sich an der Luft schnell oxydiert. Sein spezifisches Gewicht beträgt 3,75. Es ist wenig härter als Blei.

Die Salze des Baryums zeichnen sich im allgemeinen durch ein hohes spezifisches Gewicht aus. Sie sind weiß oder farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Dieselben lösen sich zum Teil in Wasser, zum Teil erst auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure. In Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist nur das Baryumsulfat. Die in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Baryumsalze sind giftig.

Erkennung. Die in Wasser oder in Säuren löslichen Baryumsalze werden erkannt durch die Fällbarkeit derselben mittels löslicher schwefelsaurer Salze oder mittels verdünnter Schwefelsäure. Selbst bei starker Verdünnung tritt hierdurch sofort eine weiße Trübung von gebildetem Baryumsulfat: $BaSO^4$, ein, welches sich allmählich als ein schweres Pulver zu Boden setzt. Auch Strontiumsulfatlösung verursacht eine Fällung von Baryumsulfat: Unterschied von den Strontiumverbindungen. Der hierbei entstehende Niederschlag von Baryumsulfat ist in verdünnten Säuren und Ätzalkalien unlöslich. Durch Natriumcarbonat wird das Baryumsulfat in der Kälte nicht verändert, durch anhaltendes Kochen oder durch Schmelzen damit wird es in Baryumcarbonat übergeführt.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus den Lösungen der Baryumsalze kristallinisches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich ist. In verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach längerer Zeit; ein Zusatz von Alkohol beschleunigt dieselbe. Strontium- und Calciumsalze werden durch Kieselfluorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Kaliumdichromat und Kaliumchromat fällen aus den Lösungen der Baryumsalze gelbes Baryumchromat: $BaCrO^4$, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich in Salzsäure und Salpetersäure ist. — Natronlauge löst das Baryumchromat nicht: Unterschied vom Bleichromat —. Strontium- und Calciumsalze werden in essigsaurer Lösung [1]) durch Kaliumdichromat und Kaliumchromat nicht gefällt. Gegen Ammonium-, Kalium- und Natriumcarbonat, gegen Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie gegen Ammoniak verhalten sich die Baryumsalze wie die Calciumsalze.

---

[1]) Zu diesem Behufe mache man die Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak alkalisch und dann durch Essigsäure sauer.

Lösliche oxalsaure Salze fällen aus den nicht zu verdünnten Lösungen der Baryumsalze weißes Baryumoxalat: $BaC^2O^4 + H^2O$, welches in Wasser und Essigsäure teilweise, vollständig in Salz- und Salpetersäure löslich ist.

Die in Säuren unlöslichen Baryumsalze sind zuvor durch anhaltendes und wiederholtes Kochen mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung oder besser durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in kohlensaures Salz überzuführen, dieses ist dann zunächst gut auszuwaschen und der Rückstand schließlich zur weiteren Prüfung in Essigsäure oder in Salzsäure zu lösen.

Die leicht zersetzbaren Baryumsalze (z. B. Chlorbaryum, Baryumnitrat) färben die nicht leuchtende Flamme gelblichgrün; das Spektrum derselben ist durch mehrere grüne, eine orange und eine gelbe Linie ausgezeichnet (s. Spektraltafel).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Baryums geschieht in Gestalt von Baryumsulfat: $BaSO^4$. Zu diesem Behufe versetze man die verdünnte Baryumsalzlösung zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, erhitze zum Kochen und füge der siedend heißen Flüssigkeit so lange verdünnte Schwefelsäure zu, als dadurch noch eine weitere Trübung veranlaßt wird. Nach dem vollständigen Absetzen werde der Niederschlag abfiltriert, anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(233,4)}{BaSO^4} : \underset{(137,4)}{Ba} = \text{gefundene Menge } BaSO^4 : x.$$

Strontium, Sr.

Atomgewicht: 87,6 *(86,94 H = 1)*; zweiwertig.

Geschichtliches. Das Strontium hat seinen Namen erhalten von dem Strontianit: Strontiumcarbonat —, einem bei Strontian in Schottland vorkommenden Mineral. In demselben wurde von Crawford 1790 und später von Hope und Klaproth 1793 eine neue eigentümliche Erde erkannt Die wichtigeren Strontiumsalze sind zuerst 1816 von Stromeyer untersucht. Das Metall selbst ist 1855 von Bunsen und Matthiesen durch Elektrolyse des Chlorstrontiums, bei Gegenwart von Quecksilber, isoliert worden.

Vorkommen. Das Strontium findet sich in der Natur in Verbindungen, welche denen des Baryums entsprechen, nämlich als Strontiumsulfat $SrSO^4$ — Cölestin —, und als Strontiumcarbonat: $SrCO^3$ — Strontianit In geringer Menge findet sich das Strontium in vielen Schwerspatsorten, im Gips, im natürlich vorkommenden Calciumcarbonat, im Meerwasser, in den Salzsolen, in einigen Mineralwässern usw.

Eigenschaften. Das durch Elektrolyse aus dem Chlorstrontium abgeschiedene Strontium ist ein silberweißes, dehnbares, bei mäßiger Rotglut schmelzendes Metall vom spezif. Gew. 2,5. Die Salze des Strontiums haben mit denen des Baryums große Ähnlichkeit. Sie unterscheiden sich davon durch folgendes Verhalten.

Erkennung. Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat fällen Strontiumsalze nicht. Kaliumchromat scheidet nur aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen allmählich gelbes Strontiumchromat: $SrCrO^4$, ab. Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze

er, zum Unterschied von den Calciumsalzen) scheiden aus den
ungen der Strontiumsalze das Strontium erst allmählich als
: $SrSO^4$, ab, da letzteres in Wasser und verdünnten Säuren
ich ist wie das Baryumsulfat. Das Strontiumsulfat wird durch
bonate bei längerer Berührung schon in der Kälte in Strontium-
verwandelt.
eicht zersetzbaren Strontiumsalze (z. B. Chlorstrontium, Strontium-
hen die Flamme karminrot; durch Kobaltglas betrachtet, erscheint
urrot. Das Spektrum der Strontiumflamme zeigt neben roten
rbenen Linien eine charakteristische blaue Linie (s. Spektraltafel).
n Baryum kann das Strontium entweder durch das Spektroskop
erden, oder indem man die kohlensauren Salze beider Elemente
re löst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit
Alkohol digeriert, welcher nur das Chlorstrontium, nicht dagegen
baryum a dische Lösung angezündet, zeigt
charakteris farbung. Qualitativ läßt sich die Scheidung
artig ausführen, daß man das Baryum in essigsaurer Lösung durch
ichromat im Überschuß ausfällt und dann nach einigem Stehen
ontium in dem durch Absetzenlassen vollständig geklärten Filtrat
erdünnte Schwefelsäure nachweist. Vom Baryum und Calcium läßt
Strontium trennen, indem man die schwefelsauren Salze derselben
nicht zu verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat, unter zeit-
Umrühren, 6 bis 12 Stunden lang kalt stehen läßt. Man erhält
Weise Strontium- und Calciumcarbonat, während das Baryumsulfat
ändert wird. Nach dem sorgfältigen Auswaschen behandelt man
nge mit verdünnter Salpetersäure, dampft die vom ungelöst bleiben-
Baryumsulfat abfiltrierte Lösung zur Trockne ein und trennt das zurück-
bleibende Strontium- und Calciumnitrat durch Schütteln mit einem Gemisch aus gleichen Teilen absoluten Alkohols und Äthers. Hierin löst sich in der Kälte nur das Calciumnitrat, nicht dagegen das Strontiumnitrat.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Strontiums geschieht in Gestalt von Strontiumsulfat: $SrSO^4$. Zu diesem Behufe wird die, freie Salzsäure enthaltende Strontiumlösung zunächst mit einem halben Volum Alkohol und dann mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Strontiumsulfat wird nach dem vollständigen Absetzen abfiltriert, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(183,6)}{SrSO^4} : \underset{(87,6)}{Sr} = \text{gefundene Menge } SrSO^4 : x.$$

Verbindungen der alkalischen Erdmetalle.

1. Halogenverbindungen.

$CaCl^2 + 6H^2O$	$BaCl^2 + 2H^2O$	$SrCl^2 + 6H^2O$
Chlorcalcium	Chlorbaryum	Chlorstrontium.

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle werden durch Neutralisation der entsprechenden Carbonate mit Salzsäure dargestellt. In wässeriger Lösung zerfallen dieselben in die Ionen Cl′, Cl′ und $Ca^{\cdot\cdot}$, bzw. $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$.

Chlorcalcium: $CaCl^2$.

Molekulargewicht: 111,1 (*110,16 H = 1; 111,0 O = 16*).

(In 100 Tln., Ca: 36,13; Cl: 63,87.)

Syn.: *Calcium chloratum, Calcaria muriatica.*

Geschichtliches. Der Rückstand von der Destillation des Salmiaks mit Ätzkalk wurde bereits im 14. Jahrh. von Isaac Hollandus als *Sal ammoniacum fixum* bezeichnet. Das *Oleum calcis* des 17. Jahrh. bestand nur aus zerflossenem Chlorcalcium. Näher untersucht wurde dasselbe von Bergmann im Anfang des 18. Jahrh.

Vorkommen. Das Chlorcalcium findet sich in kleiner Menge im Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern vor. In Verbindung mit Chlormagnesium kommt das Chlorcalcium in Staßfurt als Tachhydrit: $CaCl^2 + 2 MgCl^2 + 12 H^2O$, vor.

Das Chlorcalcium wird im großen als Nebenprodukt bei mehreren chemischen Prozessen gewonnen, so z. B. als Rückstand bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium (siehe S. 578), bei der Darstellung des Kaliumchlorats (siehe S. 586), bei der Darstellung der Ammoniaksoda, sowie bei der Erzeugung von Kohlensäureanhydrid aus Calciumcarbonat und Salzsäure (siehe S. 482).

Darstellung. Dampft man die auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Chlorcalciumlauge nach dem Klären in einem eisernen Kessel zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen, so erhält man eine feste, kristallinische, mehr oder minder grau gefärbte, hygroskopische Masse, welche wegen ihrer großen Verwandtschaft zum Wasser bei vielen chemischen Operationen zum Entwässern und Trocknen Verwendung findet: rohes, geschmolzenes Chlorcalcium, *Calcium chloratum fusum crudum.*

Zur Darstellung von reinem Chlorcalcium löse man entweder reinen Marmor in reiner Salzsäure auf, oder man reinige die rohe Chlorcalciumlösung. In ersterem Falle übergieße man in einer Porzellanschale 100 Tle. zerkleinerten, weißen, karrarischen Marmors — Calciumcarbonat — mit 280 Tln. reiner, offizineller Salzsäure, erwärme, nachdem die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid in der Kälte aufgehört hat, im Wasserbade und filtriere die neutrale Lösung von dem Ungelösten ab:

$CaCO^3$	+	$2 HCl$	=	CO^2	+	H^2O	+	$CaCl^2$
Calciumcarbon.		Chlorwasserstoff						Chlorcalcium
(100,1)		(73 = 292 v. 25 Proz.)						(111,1)

Um das käufliche rohe Chlorcalcium oder das aus unreinem Calciumcarbonat (Kreide oder gewöhnlichem Marmor) mittels Salzsäure nach obigen Angaben bereitete Salz zu reinigen, versetze man die schwach salzsaure Lösung des letzteren mit so viel frisch bereitetem Chlorwasser, bis dieselbe stark danach riecht, lasse dieselbe damit 12 Stunden bei mäßiger Wärme stehen, verjage nötigenfalls das überschüssige Chlor durch Erwärmen und füge dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zu. An Stelle von Chlorwasser kann man auch der schwach salzsauren Lösung etwas Chlorkalk zufügen. Durch das Chlor wird das vorhandene Eisen und Mangan oxydiert, welche alsdann nebst dem vorhandenen Magnesiumsalz durch die Kalkmilch als Hydroxyde gefällt werden. Nachdem die Mischung mit der Kalkmilch,

die zur Vermeidung der Bildung von größeren Mengen unlöslichen Calciumoxychlorids sich nur im geringen Überschuß befinden darf, einige Zeit gelinde erwärmt worden, filtriere man dieselbe und neutralisiere das Filtrat mit Salzsäure.

Dampft man die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung von reinem Chlorcalcium bis zur Salzhaut ein, so scheiden sich beim Abkühlen große, wasserhelle, säulenförmige, sehr hygroskopische Kristalle ab, welche 6 Mol. Kristallwasser enthalten: $CaCl^2 + 6 H^2O$, reines, kristallisiertes Chlorcalcium, *Calcium chloratum purum crystallisatum*. Dieselben lasse man auf einem lose verschlossenen Trichter abtropfen, presse sie vorsichtig zwischen Fließpapier, lasse sie kurze Zeit im Exsikkator stehen und bewahre sie dann in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Läßt man diese Kristalle längere Zeit über Schwefelsäure im Exsikkator stehen, so verlieren sie 4 Mol. Wasser und verwandeln sich in eine weiße, sehr hygroskopische Masse von der Zusammensetzung: $CaCl^2 + 2 H^2O$. Dieses Salz ist der Hauptbestandteil des Präparates, welches früher als *Calcium chloratum siccum* im arzneilichen Gebrauch war. Letzteres Präparat wird auch erhalten, wenn man die reine Chlorcalciumlösung unter stetem Umrühren so weit eindampft, bis sie sich in ein krümliches Pulver verwandelt. Man lasse dasselbe dann erkalten und bringe die Masse nach dem Zerreiben schnell in gut verschließbare, trockene Gefäße. Das Eindampfen ist in einer Porzellan- oder Silberschale vorzunehmen. Ein derartig dargestelltes Präparat bildet ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver, welches noch 20 bis 25 Proz. Wasser enthält.

Setzt man das Erhitzen des teilweise entwässerten Chlorcalciums: $CaCl^2 + 2 H^2O$, weiter fort, so entweichen unter Schäumen noch die letzten 2 Mol. Wasser, welche in dem *Calcium chloratum siccum* vorhanden sind, und es bleibt wasserfreies, bei Rotglut schmelzendes Chlorcalcium zurück. Ist das Chlorcalcium schließlich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, so kann es auf trockene Platten ausgegossen, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und alsdann in gut verschließbare Gefäße getan werden. Das derartig dargestellte Chlorcalcium: *Calcium chloratum purum fusum* — bildet weiße, durchscheinende, kristallinische Massen, welche sich meistens mit schwach alkalischer Reaktion zu einer etwas trüben Flüssigkeit in Wasser lösen, da bei dem Schmelzen eine kleine Menge von dem Chlorcalcium in Calciumoxyd verwandelt wird, welches die Bildung von basischem, in Wasser unlöslichem Chlorcalcium, Calciumoxychlorid, veranlaßt.

Eigenschaften. Das kristallisierte Chlorcalcium bildet große, hexagonale, oft gestreifte Säulen von der Formel $CaCl^2 + 6 H^2O$. Die Kristalle sind an der Luft sehr zerfließlich. Beim Auflösen derselben in Wasser, noch mehr beim Vermischen derselben mit Schnee oder Eis, macht sich eine starke Temperaturerniedrigung bemerkbar — bis zu — 45°. Erwärmt man die Kristalle, so schmelzen sie zunächst bei 29° in ihrem Kristallwasser; steigt dann die Temperatur bis auf 200°, so verlieren dieselben das gesamte Kristallwasser, indem sie sich in eine weiße, poröse Masse verwandeln. In letzterer Form: poröses Chlorcalcium, eignet sich dasselbe besonders als Trockenmaterial. Im Vakuum, über Schwefelsäure, verliert das kristallisierte Chlorcalcium 4 Mol. Kristallwasser. Auf 200° erhitzt, verliert das Chlorcalcium noch die letzten Reste des Kristallwassers und schmilzt schließlich bei 780°.

Durch wiederholtes Schmelzen und Wiedererkaltenlassen der Verbindung $CaCl^2 + 6H^2O$ soll nach Hammert ein Hydrat $CaCl^2 + 4H^2O$ entstehen. Nach Bakhuis-Roozeboom existiert auch ein Hydrat $CaCl^2 + H^2O$. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Chlorcalciums ($+ 6H^2O$) beträgt 1,612, das des geschmolzenen, wasserfreien Salzes 2,205.

Kocht man eine wässerige Chlorcalciumlösung mit Calciumhydroxyd, so löst sich letzteres auf unter Bildung von Calciumoxychlorid: $[3CaO + CaCl^2 + 15H^2O]$, welches sich aus der heiß filtrierten Lösung in dünnen, nadelförmigen Kristallen ausscheidet (Grimshaw).

Das geschmolzene Chlorcalcium löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung (vgl. S. 30). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 66 Tle. $CaCl^2$, von 99° 154 Tle. $CaCl^2$ zu einer Flüssigkeit von bitterem, scharf salzigem Geschmack. Geschmolzenes Chlorcalcium, welches dem Licht ausgesetzt war, phosphoresziert im Dunkeln: Hombergs Pyrophor.

Auch in Alkohol ist das Chlorcalcium löslich; es geht sogar mit Alkohol eine kristallisierbare Verbindung: $CaCl^2 + 4C^2H^5.OH$, ein, welche weit über 100° noch nicht zerlegt wird, durch Wasser aber in ihre Komponenten zerfällt. In Äther ist das Chlorcalcium unlöslich.

Anwendung. Das wasserfreie Chlorcalcium dient, wie bereits erwähnt, zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten, das wasserhaltige Salz als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Calciumverbindungen. Ammoniak kann durch Chlorcalcium nicht getrocknet werden, da es sich damit zu einer weißen, leicht zersetzlichen Masse: $CaCl^2 + 8NH^3$, verbindet (Berzelius, Rose). Konzentrierte Chlorcalciumlösungen dienen als Bäder von höherem Siedepunkte: eine Lösung von 50 Tln. $CaCl^2$ in 100 Tln. Wasser siedet bei 112° C, und eine Lösung von 100 Tln. $CaCl^2$ in 100 Tln. Wasser bei 128° C (Legrand).

Prüfung. Das reine Chlorcalcium sei trocken und ungefärbt. In der doppelten Menge Wasser löse es sich zu einer klaren, neutralen (*Calcium chloratum crystallisatum* und *siccum*) oder doch nur sehr wenig trüben und schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf (*Calcium chloratum fusum*). Die klare, nötigenfalls durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure geklärte, wässerige Chlorcalciumlösung werde weder durch Vermischen mit dem fünffachen Volum absoluten Alkohols getrübt: andere Salze —, noch durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder von Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Ammoniakflüssigkeit oder von Kalkwasser eine Trübung: Magnesium-, Aluminiumverbindungen. Löst sich der durch Ammoniakflüssigkeit entstandene Niederschlag auf Zusatz von Chlorammoniumlösung vollständig wieder auf, so bestand er aus Magnesiumhydroxyd; löst er sich darin nicht, wohl aber, nach dem Auswaschen durch Dekantieren, in Natronlauge, so rührt derselbe von einem Gehalt an Aluminiumsalz her.

Spezifisches Gewicht der Chlorcalciumlösung nach Gerlach: $CaCl^2$, bei 15° und Schiff: $CaCl^2 + 6H^2O$, bei 18,3°:

Proz. $CaCl^2$:	1	5	10	15	20	25	30	35
Spezif. Gew.:	1,0085	1,0426	1,0869	1,1336	1,1822	1,2336	1,2879	1,3443

Proz. $CaCl^2 + 6H^2O$:	5	10	15	20	25	30	35
Spezif. Gew.:	1,020	1,0407	1,0619	1,0838	1,1062	1,1292	1,1527

Chlorbaryum: $BaCl^2 + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 244,4 *(242,52 H = 1; 244,32 O = 16).*

(In 100 Tln., Ba: 56,24, Cl: 29,02, H^2O: 14,74.)

Syn.: *Baryum chloratum, Baryta muriatica, Terra ponderosa salita.*

Geschichtliches. Das Chlorbaryum ist 1775 durch Scheele entdeckt. Bergmann erkannte es Ende des 18. Jahrh. als Reagens auf Schwefelsäure. Arzneilich wurde es von Crawford 1787 angewendet.

Darstellung. Das Chlorbaryum wird am einfachsten, ähnlich wie das Chlorcalcium, dargestellt, und zwar durch Auflösen des natürlich vorkommenden Baryumcarbonats — Witherits — in Salzsäure, Digerieren der neutralen Lösung mit etwas Chlorwasser, Zufügen von etwas Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion (zur Abscheidung von Eisen, Magnesium usw.), und Eindampfen der filtrierten, zuvor mit Salzsäure neutralisierten Lösung zur Kristallisation. An Stelle des Witherits bedient man sich zur Chlorbaryumgewinnung bisweilen auch des Schwefelbaryums, welches sich durch Glühen eines innigen Gemisches von fein gepulvertem Baryumsulfat — Schwerspat —, Kohle und etwas Mehl oder Öl erhalten läßt:

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$$

Baryumsulfat, Kohle, Schwefelbaryum, Kohlenoxyd

$$BaS + 2HCl = BaCl^2 + H^2S$$

Schwefelbaryum, Chlorwasserstoff, Chlorbaryum, Schwefelwasserstoff.

Zweckmäßiger dürfte es in letzterem Falle sein, das Schwefelbaryum zum Teil mit auf Barythydrat (s. S. 691), und nur die dabei resultierenden, $Ba(SH)^2$ enthaltenden Mutterlaugen auf Chlorbaryum zu verarbeiten.

Auch die Manganchlorür: $MnCl^2$, enthaltenden Rückstände der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure (s. S. 230) sind zeitweilig zur Gewinnung von Chlorbaryum verwendet worden, indem man diese Lösungen mit fein gepulvertem Schwerspat und Kohle eindampfte, die trockene Masse in Flammenöfen glühte und schließlich mit Wasser auslaugte (Kuhlmann):

$$BaSO^4 + MnCl^2 + 4C = BaCl^2 + MnS + 4CO$$

Manganchlorür, Schwefelmangan

An Stelle des Manganchlorürs findet gegenwärtig Chlorcalcium für die Chlorbaryumdarstellung Verwendung. 4 Tle. Schwerspatpulver, 2 Tle. rohes wasserfreies Chlorcalcium, 1 Tl. Kohle werden zu diesem Zwecke mit wenig Wasser innig vermischt, die Masse dann ausgetrocknet und hierauf in bedecktem Tiegel (technisch in Flammenöfen) erst schwach, dann stark geglüht (Duflos). Die aus $BaCl^2$ und CaS im wesentlichen bestehende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung mit CO^2 behandelt [zur Zersetzung von $Ca(SH)^2$ und $Ca(OH)^2$] oder mit Salzsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft.

Eigenschaften. Das Chlorbaryum bildet farblose, glänzende, luftbeständige, rhombische Tafeln oder Schuppen von unangenehm bitter-salzigem Geschmack. Dasselbe ist wie alle in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Baryumsalze giftig. Das spezifische Gewicht der Kristalle beträgt bei 15° 3,05. Über Schwefelsäure, sowie bei 60 bis 70° verliert das kristallisierte Chlorbaryum 1 Mol., bei 120° beide Moleküle Kristallwasser, bei 921,8° C schmilzt das wasserfreie Salz. Wird das Chlorbaryum bei Luftzutritt geschmolzen, so reagiert es nach

dem Erkalten infolge der Bildung basischen Salzes alkalisch. Im Wasserdampfstrom geglüht, entwickelt es schon vor dem Schmelzen Chlorwasserstoff. Entwässertes Chlorbaryum nimmt bei der Aufbewahrung an der Luft allmählich wieder 2 Mol. Wasser auf.

In kaltem Wasser ist das Chlorbaryum in etwas weniger als $2^1/_2$ Tln., in kochendem in etwas weniger als $1^1/_2$ Tln. löslich. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 43 Tle., 100 Tle. Wasser von 105°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 78 Tle. des kristallisierten Salzes auf. In konzentrierter Salzsäure und in absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Anwendung. Das Chlorbaryum dient als Reagens auf Schwefelsäure, als Mittel gegen Kesselstein (zur Zersetzung des Gipses), zur Darstellung von Permanentweiß usw.

Prüfung. Die Reinheit des Chlorbaryums charakterisiert sich, außer durch vorstehende Eigenschaften, noch durch folgendes Verhalten:

Dasselbe sei in Wasser zu einer klaren, neutral reagierenden Flüssigkeit löslich, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert wird: Metalle.

Chlorcalcium, Chlorstrontium. Einige Gramm des fein zerriebenen Salzes werden in der Kälte mit der mehrfachen Menge absoluten Alkohols geschüttelt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibe kein zerfließliches Salz: Chlorcalcium —, noch zeige der Alkohol beim Abbrennen eine Rotfärbung: Chlorstrontium. Der nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges etwa hinterbleibende Rückstand kann nach dem Auflösen desselben in Wasser noch direkt auf Strontium durch Gipswasser und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure geprüft werden. Eine meist erst nach längerer Zeit eintretende weiße Trübung würde die Anwesenheit des Strontiums dartun. Nachdem alles Strontium als schwefelsaures Salz vollkommen ausgefällt ist, wozu ein längeres Stehenlassen mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure erforderlich ist, kann die filtrierte Flüssigkeit auch noch direkt mittels Ammoniumoxalat, nachdem sie zuvor mit Ammoniak alkalisch gemacht worden war, auf Kalk geprüft werden.

Alkalien. Die mit verdünnter Schwefelsäure vollständig von Baryum befreite Lösung hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand.

Spezifisches Gewicht der Chlorbaryumlösung nach Gerlach: $BaCl^2$, bei 15° und Schiff: $BaCl^2 + 2H^2O$, bei 21,5°:

Proz. $BaCl^2$:	1	5	10	15	20	25
Spezif. Gew.:	1,0092	1,0458	1,0951	1,1485	1,2061	1,2702
Proz. $BaCl^2 + 2H^2O$:		5	10	15	20	25
Spezif. Gew.:		1,0374	1,0776	1,1211	1,1683	1,2197

Chlorstrontium: $SrCl^2 + 6H^2O$. Das Chlorstrontium wird entsprechend dem Chlorbaryum dargestellt. Spuren von Chlorbaryum lassen sich in dem Chlorstrontium durch Strontiumsulfatlösung nachweisen und nötigenfalls auch entfernen. Das Salz kristallisiert in nadelförmigen Kristallen des hexagonalen Systems, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft.

Die Verbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit Brom: $CaBr^2 + 6H^2O$ ($+ 3H^2O$), Bromcalcium; $BaBr^2 + 2H^2O$, Brombaryum;

, Bromstrontium, und die Verbindungen mit Jod: CaJ^2 ₀H^2O), Jodcalcium; $BaJ^2 + 2H^2O$, Jodbaryum; SrJ^2 strontium, werden durch Neutralisation der betreffenden .. alze mit Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure bereitet. Diese Versind, mit Ausnahme der des Baryums, welche in rhombischen alli ieren, ihrer Zerfließlichkeit wegen nur schwierig kristallisier- Jodbaryum kristallisiert häufig auch mit 7 Mol. H^2O in zer- ı, gestreiften Prismen. Zur Darstellung desselben übergieße man Phosphors mit 40 Tln. Wasser und trage allmählich 20 Tle. Hierauf erwärme man, nötigenfalls unter Zusatz einer kleinen n P osphors, bis zur Farblosigkeit, filtriere durch Asbest, sättige onat, füge Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion die filtrierte Lösung zur Kristallisation ein. In entsprechen- läßt sich auch eine Lösung von Jodcalcium, welche bisweilen llung von Jodkalium usw. em hlen ist (s. S. 558), bereiten.

orcalcium: CaF^2. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur als t oder Fluorit in derben Massen oder kristallisiert in Formen des Systems (Würfel, Oktaeder) vom spezif. Gew. 3,183. In kleiner ndet sich dasselbe ferner in der Asche der Pflanzen, in den Knochen dem Schmelz der Zähne. Gelöst kommt das Fluorcalcium in geringer auch vor in einigen Mineralwässern (Karlsbad), im Meerwasser, in flanzen und im tierischen Körper. Künstlich wird das Fluorcalcium weißes, kristallinisches Pulver erhalten, wenn Chlorcalcium- und noniumlösungen gemischt und mit verdünnter Salzsäure längere Zeit werden.

natürlich vorkommende Flußspat ist durch Beimengungen meist (gelb, grün, blau, rot). In Wasser und in verdünnten Säuren ist das Salz nahezu unlöslich. Nach dem gelinden Erwärmen phosphoresziert das natürliche Salz im Dunkeln; stärker erhitzt, schmilzt es. Der Flußspat dient als Flußmittel bei hüttenmännischer Verarbeitung von Erzen, sowie als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fluorverbindungen.

2. Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen.

Die alkalischen Erdmetalle verbinden sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen:

$$\overset{II}{M}O\text{: Oxyde,} \qquad \overset{II}{M}O^2\text{: Superoxyde.}$$

Die Oxyde der alkalischen Erdmetalle, die „alkalischen Erden“, entstehen beim Glühen der entsprechenden Carbonate oder der Nitrate. Die Superoxyde werden gebildet beim Erhitzen der Oxyde im Luft- oder Sauerstoffstrome.

Von diesen Sauerstoffverbindungen liefern die Oxyde beim Zusammmenbringen mit Wasser Oxydhydrate oder Hydroxyde, „die kaustischen alkalischen Erden“, von der Zusammensetzung $\overset{II}{M}(OH)^2$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr). Diese Hydroxyde zeigen infolge weitgehenden Zerfalls in die Ionen $M^{\cdot\cdot}$ und OH', OH' den Charakter starker Basen (s. S. 114). Auch von den Superoxyden sind Verbindungen mit Wasser bekannt. Denselben kommt die allgemeine Formel $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ zu.

CaO	BaO	SrO
Calciumoxyd	Baryumoxyd	Strontiumoxyd
$Ca(OH)^2$	$Ba(OH)^2 + 8H^2O$	$Sr(OH)^2 + 8H^2O$
Calciumhydroxyd	Baryumhydroxyd	Strontiumhydroxyd.

Calciumoxyd: CaO.

Molekulargewicht: 56,1 (*55,68 H = 1*).
(In 100 Tln., Ca: 71,43, O: 28,57.)

Syn.: *Calcium oxydatum, Calcaria, Calcaria usta, Calx viva, Calx caustica,* Kalk, Kalkerde, Ätzkalk, ungelöschter Kalk.

Geschichtliches. Die Bereitung des Ätzkalks durch Brennen von Muschelschalen und Kalkstein war bereits im Altertum bekannt, ebenso die Verwendung desselben zur Herstellung von Mörtel. Erst 1785 zeigte jedoch Black, wodurch sich gebrannter und ungebrannter Kalk voneinander unterscheiden.

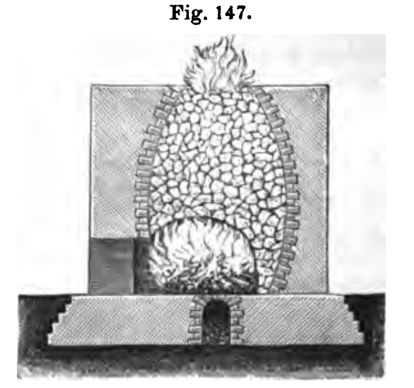
Das Calciumoxyd findet sich in der Natur nicht fertig gebildet; es wird erhalten durch Glühen des Calciumcarbonats bei Luftzutritt:

$$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO^3} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO^2}$$

In gut bedecktem Tiegel wird das Calciumcarbonat infolge des Druckes, welchen das am Entweichen gehinderte Kohlensäureanhydrid ausübt, nur sehr unvollständig durch Glühen zerlegt (vgl. S. 74); in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid wird das Calciumcarbonat sogar bei den höchsten Temperaturen nicht verändert. Je nach dem Material, welches in Gestalt von Calciumcarbonat zur Darstellung des Ätzkalks angewendet wird, erhält man ein Präparat von größerer oder geringerer Reinheit.

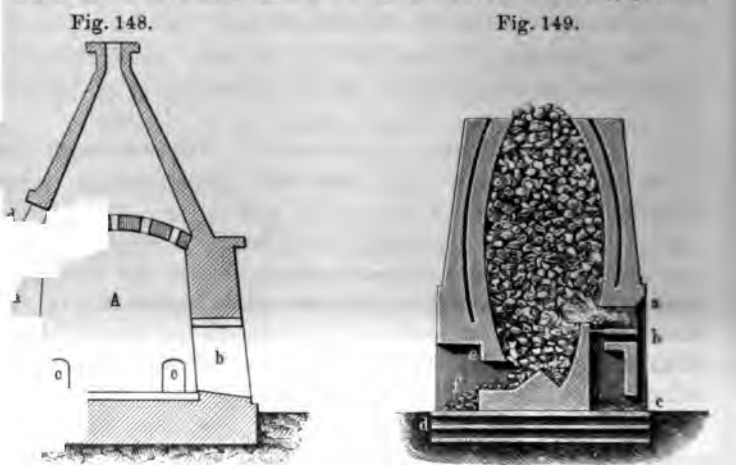
Gewöhnlicher, roher Ätzkalk. Der gewöhnliche Ätzkalk findet zur Bereitung von Mörtel, sowie in der chemischen Technik eine ausgedehnte Verwendung. Zu diesem Behufe wird der Ätzkalk in besonders konstruierten Öfen — Kalköfen — durch Glühen des natürlich vorkommenden Calciumcarbonats (Kalkstein, Kreide, Marmor) erhalten — Brennen des Kalkes. Die dazu verwendeten Öfen haben verschiedene Gestalt und verschiedene Einrichtung. Man unterscheidet Kalköfen mit unterbrochenem Brande (periodische oder diskontinuierliche) und solche mit ununterbrochenem Brande (kontinuierliche). Die Kalköfen haben eine eiförmige oder zylindrische Gestalt oder bilden einen nach oben und nach unten zu verengten Schacht; dieselben sind aus feuerfesten Steinen aufgebaut. Bei den einfachsten Öfen mit unterbrochenem Betriebe baut man aus größeren Kalksteinstücken in dem unteren Teile derselben ein Gewölbe, welches als Feuerraum dient und die übrigen Kalksteinstücke trägt, mit denen der Ofen bis oben hin angefüllt wird (Fig. 147). In den durch das Gewölbe gebildeten Feuerraum bringt man

Fig. 147.



er Kohlen in hinreichender Menge und erhitzt hierdurch den
lange, bis aller Kalkstein in Ätzkalk verwandelt ist, welcher dann
m Abkühlen herausgenommen wird. Die sogenannten Trichter-
ben am Boden einen Rost, auf welchen sie abwechselnd mit Lagen
nmaterial und Kalkstein beschickt werden. Bei den Harzer Kalk-
g. 148) wird der zylindrische, 3,5 m hohe und weite Raum *A* von a
Kalkstein beschickt und von vier symmetrisch um den Ofen ver-
Feuerungen *(c)* aus erhitzt. Die Öffnung *a* und die zum Ausfahren
annten Kalkes dienende Öffnung *b* werden während des Brandes zu-
d ist der Zugang zu den oberen Öffnungen (Zuglöchern) des Ofens.
Öfen mit kontinuierlichem Brande besitzen meist vier Feuerungen,
eitlich symmetrisch um den Ofen herum liegen, *ab* (Fig. 149), so daß
in dem unteren Teile des letzteren befindliche Calciumcarbonat,
direkt von der Flamme und den heißen Gasen der Feuerung getroffen

Fig. 148. Fig. 149.



wird, in Ätzkalk verwandelt wird. Der fertige Ätzkalk wird alsdann unten (bei *f*) herausgezogen, während von oben neuer, bereits vorgewärmter Kalkstein zum Brennen niedersinkt, so daß sich der Prozeß kontinuierlich fortsetzt. Die Rüdersdorfer Schachtöfen haben eine Höhe von 14 m.

Soll das bei dem Kalkbrennen entwickelte Kohlensäureanhydrid technisch verwendet werden, z. B. für die Zwecke der Rübenzucker- oder der Sodafabrikation, so wird der oberste Teil des Kalkofenschachtes durch eine Beschickungstür verschlossen und alsdann das Kohlensäureanhydrid durch ein in den oberen Teil des Schachtes eingesetztes Rohr mittels eines Aspirators abgesogen.

An Stelle der Kohlenfeuerung findet gegenwärtig bei den kontinuierlichen Kalköfen vielfach Gasfeuerung Verwendung. Das Gas wird in besonderen Generatoren aus Braun- oder Steinkohle entwickelt, durch seitliche Öffnungen in den aus feuerfesten Steinen konstruierten, durch eine Sandisolierschicht von dem äußeren, eisernen Mantel getrennten Kalkofenschacht geleitet, daselbst entzündet und durch Luftzufuhr zu energischer Verbrennung angefacht.

Auch der von Hoffmann und Licht konstruierte Ringofen, welcher zum Brennen von Ziegeln, Töpferwaren usw. dient, findet vielfach zum Kalkbrennen Anwendung.

Reiner Ätzkalk, gebrannter Marmor. Zur Darstellung von reinem Calciumoxyd glüht man rein weißen, karrarischen Marmor in haselnußgroßen Stücken oder reinen Kalkspat in einem Tiegel, dessen Boden durchlöchert ist, damit die Masse von einem Gasstrome durchdrungen und das entwickelte Kohlensäureanhydrid weggeführt wird (siehe oben). Auch durch Einbringen einiger Stücke Holzkohle läßt sich schnell eine Zersetzung des Calciumcarbonats durch Glühen bewirken, indem durch die glühende Kohle ein Teil des gebildeten Kohlensäureanhydrids zu Kohlenoxyd reduziert und infolgedessen die Dissoziationsspannung (s. S. 74) vermindert, der Gleichgewichtszustand zwischen CaO und CO^2 gestört wird.

Eigenschaften. Das reine Calciumoxyd — der gebrannte Marmor — ist eine weiße, amorphe Masse, welche selbst im Knallgasgebläse unschmelzbar ist. Dasselbe gerät jedoch dabei ins Glühen und strahlt ein sehr intensives Licht aus (s. S. 134). Erst bei etwa 3000° C, den Temperaturen elektrischer Öfen, schmilzt das Calciumoxyd. Das spezifische Gewicht des amorphen Calciumoxyds beträgt 3,1, das des kristallinischen, durch Glühen von Calciumnitrat erhaltenen Calciumoxyds 3,25. Der gewöhnliche Ätzkalk besitzt eine mehr oder minder grauweiße Farbe, und zwar infolge der Beimengungen von Ton, Sand, Eisenoxyd usw., welche in dem zu seiner Darstellung verwendeten Material meist enthalten sind.

Beim Liegen an der Luft zerfällt der Ätzkalk allmählich zu einem lockeren Puver — zerfallener Kalk —, indem er zunächst Wasser anzieht und sich infolgedessen in pulveriges Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, verwandelt, welches seinerseits dann durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid allmählich in Calciumcarbonat: $CaCO^3$, übergeht. Besprengt man den Ätzkalk mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser, so wird dasselbe zunächst infolge der Porosität des Kalkes begierig aufgesogen, nach kurzer Zeit beginnt jedoch eine chemische Einwirkung, indem sich das Calciumoxyd mit dem Wasser zu **Calciumhydroxyd**: $Ca(OH)^2$ (Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschtem Kalk), vereinigt und infolgedessen ein lockeres, weißes Pulver gebildet wird — **Löschen des Kalkes**:

$$CaO + H^2O = Ca(OH)^2.$$

Dieser Prozeß ist von so lebhafter Wärmeentwickelung begleitet, daß ein Teil des hinzugefügten Wassers als Wasserdampf entweicht.

Das **Calciumhydroxyd**: $Ca(OH)^2$, bildet ein lockeres, weißes, amorphes Pulver von alkalischer Reaktion und alkalischem Geschmack, welches in Wasser nur wenig löslich ist: bei 15° 1:757, bei 100° 1:1675; 100 g Wasser von 15° lösen 0,132 g, von 100° 0,0597 g $Ca(OH)^2$ (Guthrie). Eine derartige wässerige Lösung — **Kalkwasser** — reagiert alkalisch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid an und erleidet infolgedessen eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Calciumcarbonat. Läßt man eine wässerige Lösung des Calciumhydroxyds im Vakuum verdunsten, so scheidet sich dasselbe in kleinen wasserfreien, durchsichtigen, hexagonalen Kristallen aus, welche die gleiche Zusammensetzung wie die amorphe Verbindung besitzen.

...ser angerührt, liefert das Calciumhydroxyd eine weiße, ... Kalkbrei —, mit mehr Wasser eine milchartige Flüssig... ...ch —, welche bei ruhigem Stehen das suspendierte Cal... ...yd wieder absetzt, während die überstehende, klare Flüssig... ...wasser —, Calciumhydroxyd in Lösung enthält. Geglüht, ...t sich das Calciumhydroxyd wieder in Calciumoxyd und

...nit Wasser zu einem Brei angerührte Calciumhydroxyd zieht ...ft Kohlensäureanhydrid an, und verwandelt sich infolge des ...ten Calciumcarbonats: $CaCO^3$, allmählich in eine mehr ... ...ste Masse:

$$Ca(OH)^2 + CO^2 = CaCO^3 + H^2O.$$

...tztere Umwandlung findet na...entlich dann mit ziemlicher ...eit statt, wenn man dem Kal...brei Sand beimengt, und hier... ...nesteils die Oberfläche vergröß...t, anderenteils die erhärtende ...orös macht und so den Zutritt der Luft in das Innere des Ge... ... erleichtert. Auf dieser Verä...derung, welche das Calcium... ... an der Luft erleidet, beruh... die Anwendung desselben als ... Den für Hochbauten gewöhnlich angewendeten, aus einem ... von Calciumhydroxyd, Sand und Wasser bestehenden Mörtel ...t man als Luft- oder gewöhnlichen Mörtel.

... Erhärten desselben ist im wesentlichen auf die Bildung von ...carbonat zurückzuführen, wenn auch wohl mit der Zeit die Bildung einer geringen Menge von Calciumsilicat, infolge der Einwirkung des Calciumhydroxyds auf den Sand, stattfindet. Da bei dem Erhärten des Mörtels, welches nur langsam stattfindet, stetig Wasser abgegeben wird, so erklärt es sich, daß frische Mörtelwände, obschon sie äußerlich trocken erscheinen, beim Bewohnen wieder feucht werden; die durch die Atemluft der Bewohner vermehrte Menge des Kohlendioxyds verursacht weitere Bildung von Calciumcarbonat unter Abspaltung von Wasser.

Die außen an den Backsteinmauern bisweilen auftretenden Auswitterungen: Mauersalpeter, bestehen meist aus den Sulfaten des Calciums, Magnesiums und Natriums. Dieselben stammen aus dem Grundwasser, bzw. aus den in dem Mörtel oder den Steinen enthaltenen Salzen.

Verwendet man zur Bereitung des Ätzkalks ein Material, welches reich an Kieselsäure und Ton (Aluminiumsilicat) ist, so erhält man ein Produkt, welches beim Besprengen mit Wasser sich nur wenig erhitzt, und nur sehr langsam einen „mageren" (sich körnig anfühlenden), zur Herstellung von Luftmörtel wenig geeigneten Brei liefert — totgebrannter Kalk. Wird ein derartiger, an Kieselsäure und Aluminiumsilicat reicher Kalk jedoch nach dem Brennen fein gepulvert und dann mit Wasser angerührt, so erhärtet derselbe zu einer steinharten Masse, auf welche Wasser weiter keinen Einfluß hat, ja welche um so fester wird, je länger sie mit Wasser in Berührung bleibt. Diese, besonders zu Wasserbauten geeigneten Mörtel bezeichnet man als hydraulische Mörtel oder Zemente. Solche Zemente

finden sich teils schon fertig gebildet, durch vulkanische Hitze gebrannt, in der Natur vor — Trass, Puzzuolanerde, Santorin[1] —, teils werden sie künstlich durch Brennen natürlich vorkommender toniger Kalksteine: Romanzemente, oder durch Brennen eines künstlichen Gemisches aus Kalkstein oder aus Atzkalk mit Ton bis zur Sinterung erzeugt: Portlandzemente. Es bestehen diese Zemente im wesentlichen aus Calcium- und Aluminiumsilicaten, welche im fein verteilten Zustande, nachdem sie zuvor durch Glühen aufgelockert sind, die Fähigkeit besitzen, bei Berührung mit Wasser, vermutlich infolge der Bildung von wasserhaltigen Calcium-Aluminiumsilicaten und Calciumaluminaten, zu einer festen Masse zu erstarren.

Prüfung der Kalksteine. Die Brauchbarkeit des Kalksteins zur Darstellung von Ätzkalk ergibt sich durch folgende Merkmale: Eine Durchschnittsprobe löse sich in Salzsäure möglichst vollständig auf; der Rückstand ergibt die Menge des beigementen Tones und Sandes. Im Glasröhrchen erhitzt, gebe der gepulverte Kalkstein nur Spuren von Wasser ab; eine Schwärzung und gleichzeitige Entwickelung eines bituminösen Geruches weist auf organische Substanzen (Bitumen) hin. Die salzsaure Lösung werde ferner qualitativ auf Aluminium, Eisen, Magnesium, Schwefelsäure und vielleicht auch auf Alkalien geprüft. Die Menge dieser Verunreinigungen, namentlich die des Magnesiums, sei eine möglichst geringe.

Behufs quantitativer Prüfung glühe man 1 bis 1,5 g des fein gepulverten, zuvor bei 100 bis 110° C getrockneten Kalksteines im Platintiegel, bestimme alsdann darin durch Aufschließen mit Salzsäure (s. S. 503) die Menge der Kieselsäure, im Filtrat oxydiere man das Eisen durch Erwärmen mit etwas Chlor- oder Bromwasser, füge noch etwas Salmiaklösung zu und fälle Eisen und Aluminium durch Ammoniak im geringen Überschusse. Nach dem Auswaschen werde dieser Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung abermals mit Ammoniak im geringen Überschusse gefällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen ergibt sich hieraus die Menge von $Fe^2O^3 + Al^2O^3$. Der Eisengehalt kann nötigenfalls in einer besonderen Probe des Kalksteins maßanalytisch (jodometrisch) bestimmt und die Menge des Al^2O^3 dann aus der Differenz ermittelt werden.

Aus den ammoniakalischen Filtraten des Eisen- und Aluminiumniederschlages bestimme man das Calcium durch Fällen mit Oxalsäure (s. S. 673) und aus dem Filtrat hiervon das Magnesium durch Zusatz von Natriumphosphat (s. dort). Ein einfaches Mittel zur Beurteilung der Qualität des Kalksteins ist auch das Probebrennen (vgl. gebrannter Marmor) und die darauf folgende Prüfung des gebildeten Ätzkalkes, oder die Bestimmung des CO^2-Gehaltes durch starkes Glühen des zuvor bei 100 bis 110° getrockneten, feinen Pulvers. Zur maßanalytischen Bestimmung des $CaCO^3$-Gehaltes bringe man etwa 1 g einer fein gepulverten, zuvor bei 100 bis 110° getrockneten Durchschnittsprobe des zu prüfenden Kalksteins (genau gewogen) in einen Erlenmeyerschen Kolben und füge etwas Wasser, sowie 25 ccm Normal-Salzsäure zu. Nachdem in dem mit Uhrglas bedeckten Kolben die CO^2-Entwickelung in der Kälte aufgehört hat, koche man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure auf, spritze das Uhrglas mit Wasser ab und titriere den Überschuß an Normal-Salzsäure nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indikator) zurück. Jedes

[1]) Diese Materialien geben an sich, infolge Mangels an Kalk, keinen Mörtel, dagegen liefern sie, im fein gemahlenen Zustande dem Kalkbrei zugesetzt, einen hydraulischen Mörtel, welcher zwar langsam erhärtet, aber sehr fest wird.

zur Sättigung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Salzsäure entspricht 0,0505 g $CaCO^3$.

Prüfung des Ätzkalkes. Die gute Beschaffenheit des Ätzkalkes kennzeichnet sich durch folgende Merkmale:

Derselbe bilde weißlichgraue, poröse, beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande klingende Stücke, welche, mit einem halben Teile Wasser besprengt, sich schnell stark erhitzen und zu einem weißen Pulver zerfallen. Mit einer größeren Menge Wasser angerührt, liefere letzteres einen dicken, vollkommen gleichmäßigen, schlüpfrigen, „fetten" Brei, der in verdünnter Salpetersäure, ohne Brausen, nahezu vollständig löslich ist.

Weitere Anhaltspunkte liefert der Glühverlust einer zerkleinerten Durchschnittsprobe und die maßanalytische Bestimmung des CaO-Gehaltes in dem Glührückstande. Letztere gelangt in der Weise zur Ausführung, daß man etwa 0,5 g davon in einem Wägegläschen genau abwägt, diese Menge in einen Erlenmeyerschen Kolben bringt, mit etwas Wasser übergießt und 20 ccm Normal-Salzsäure zufügt. Nachdem alles Calciumoxyd gelöst ist, wird der Überschuß an Normal-Salzsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (Phenolphtalein als Indikator) zurücktitriert. 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,02805 g CaO.

Prüfung des gebrannten Marmors. Der gebrannte Marmor bilde weiße Stücke von kristallinischer Struktur. Mit Wasser ($^1/_2$ Tl.) besprengt, erhitze er sich stark und zerfalle zu einem weißen Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure ohne Brausen fast vollständig löst. Letztere Lösung sei frei von Chlor und Schwefelsäure und werde beim Übersättigen mit Ammoniak nur opalisierend getrübt (Magnesium, Aluminium).

Zum Nachweis der Ätzalkalien schüttle man das aus 10 g gebrannten Marmors bereitete Calciumhydroxyd mit der 10 fachen Menge Wasser einige Minuten, filtriere alsdann und scheide aus dem Filtrat das Calciumhydroxyd durch Zusatz von reiner Oxalsäure ab. Nach dem Absetzen filtriere man abermals, dampfe das klare Filtrat zur Trockne ein und glühe den Rückstand: es verbleibe kein wägbarer, alkalisch reagierender Glührückstand.

Prüfung des Portlandzements. Die Güte des Portlandzements ist abhängig von der geeigneten Beschaffenheit der Rohmaterialien, namentlich des Tones, von der möglichst innigen und gleichmäßigen Mischung der Bestandteile in dem richtigen Verhältnis, von der Temperatur beim Brennen und von der feinen Verteilung des fertigen Produkts. Nach den Vereinbarungen der deutschen Zementfabrikanten ist als „Portlandzement" ein Produkt zu bezeichnen, welches dadurch entsteht, daß eine innige Mischung von kalk- und tonhaltigen Stoffen als wesentlichen Bestandteilen bis zur Sinterung gebrannt und bis zur Mehlfeinheit zerkleinert wird.

Als Verfälschungsmittel des Portlandzements dienen besonders die fein gemahlenen Hohofenschlacken, welche ebenfalls hydraulische Eigenschaften in gewissem Grade besitzen, sowie bisweilen auch fein gemahlener Kalkstein und Kreide. Guter Portlandzement löst sich in konzentrierter Salzsäure vollständig oder nahezu vollständig ohne Aufbrausen zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit. Hierbei entwickele sich kein oder doch nur ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Hohofenschlacke tritt starker Schwefelwasserstoffgeruch, bisweilen auch eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel auf. Zur Erkennung eines Zusatzes von Hohofenschlacke zum Portlandzement dienen nach Fresenius noch folgende Merkmale: 1. Das spezifische Gewicht betrage im ungeglühten Zustande mindestens 3,0, im geglühten Zustande mindestens 3,12 (zu bestimmen mittels des Pyknometers unter Anwendung von Terpentinöl). 2. Der Glühverlust über-



steige 2,6 Proz. nicht. 3. 1 g Zement, mit 100 ccm Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, liefere ein Filtrat, von dem 50 ccm 4 bis 6,2 ccm (jedoch nicht mehr) $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Neutralisation gebrauchen; Schlackenmehl erfordert unter diesen Bedingungen nur 0,7 bis 1 ccm. 4. 1 g fein gepulverter Zement, mit 30 ccm Normal-Salzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt, liefere ein Filtrat, von dem 50 ccm zur Sättigung 4,7 bis 6,1 ccm Normal-Kalilauge gebrauchen; Schlackenmehl erfordert mehr. 5. 1 g fein gepulverten Zements, mit 150 ccm einer Mischung aus 1 Tle. verdünnter Schwefelsäure (spezif. Gew. 1,12) und 2 Tln. Wasser behandelt und die Mischung hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (etwa 4,0 : 1000) bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, erfordere hierzu nur 0,8 bis 2,8 mg $KMnO^4$; Schlackenmehle erfordern hierzu 45 bis 75 mg $KMnO^4$. 6. Der Gehalt des Zements an Magnesiumoxyd übersteige 3 Proz. nicht. Zur Ermittelung desselben schließe man 1 bis 1,5 g des Zements mit Salzsäure auf (s. S. 503), scheide Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Calcium, wie unter Prüfung des Kalksteins angegeben ist, ab und bestimme in dem Filtrat dann das Magnesium (s. dort). Ein größerer Gehalt an Magnesium bedingt das „Treiben" des Zements, d. h. das Ändern des Volums nach dem Erhärten. Zur Ermittelung der Zeit, welche der mit Wasser angerührte Zement gebraucht, um so starr zu werden, daß er seine Form nicht mehr ändert — der Bindezeit —, rühre man 100 g Zement mit 27 bis 30 g Wasser zu einem dünnen Brei an, fülle diesen mit einem Spatel auf eine Glasplatte, so daß ein etwa 1,5 cm dicker Kuchen entsteht, und lasse diesen vor Luftzug und Sonnenlicht geschützt bei 15° C liegen. Ist der Kuchen so weit erstarrt, daß er einem leichten Druck mit dem Fingernagel widersteht, so ist der Zement als „abgebunden" zu betrachten. Als langsam bindende Zemente sind solche zu bezeichnen, welche erst nach zwei Stunden, oder mehr, abgebunden sind. Wird dieser Zementkuchen dann noch 24 Stunden lang in

Zusammensetzung einiger Zemente (nach Feichtinger).

	CaO	MgO	Al^2O^3	Fe^2O^3	K^2O	Na^2O	SiO^2	SO^3	S	H^2O
Puzzuolanerde (ital.)	1,9	—	21,0	4,7	3,6	7,1	59,1	—	—	—
Traß (Brohl) . . .	1,5	1,3	18,3	3,8	4,2	3,5	53,1	—	—	12,6
Santorin	3,0	1,3	13,7	4,3	2,8	4,2	66,4	—	—	4,1
Hohofenschlacke . .	36,0	—	15,4	1,3	2,3	—	40,1	—	1,0	—
Desgleichen	26,4	2,0	18,6	2,4	—	—	50,0	—	0,7	—
Romanzement (Bayerischer) . . .	45,0	1,5	7,2	6,2	0,5	0,6	32,6	1,2	—	0,7
Desgleichen	50,4	1,3	5,4	8,7	0,5	0,7	25,3	1,1	—	1,4
Portlandzemente:										
White u. Brothers . .	59,0	0,8	6,9	3,4	0,7	0,9	24,1	1,6	—	—
Englischer	54,1	0,8	7,8	5,3	1,1	1,6	22,2	1,0	—	1,0
Stettiner	62,8	1,1	5,3	2,0	1,27		23,2	0,8	—	—
Stern	61,6	1,2	6,2	2,1	0,8	0,5	24,2	—	—	—
Französischer	60,9	—	7,4	4,5	—	—	25,4	—	—	—
Bremer	57,2	1,3	9,2	5,1	0,6	0,7	23,4	0,6	—	0,5
Kufsteiner	55,8	1,6	8,9	6,0	0,7	1,1	23,5	1,8	—	—
Lüneburger	62,0	1,1	6,5	2,8	0,6	1,7	22,6	1,2	—	—

…elegt, so zeige er weder Verkrümmungen, noch Kantenrisse:
…igkeit —.

…onkalk. Als „Natronkalk" findet ein inniges Gemisch aus Ätz-
… Ätzkalk zur Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp
… Teil), sowie zur Absorption von Kohlensäure Verwendung. Zur
…ng des Natronkalks löscht man in einem gewogenen Quantum mäßig
…r Natronlauge, deren Gehalt durch Ermittelung des spezifischen
… zuvor bestimmt ist, so viel Ätzkalk, daß auf 1 Tl. des angewendeten
… Tle. CaO kommen. Das auf diese Weise erzielte Gemisch dampft
…nn in einem eisernen Kessel zur Trockne ein, erhitzt den Rück-
…einem eisernen oder hessischen Tiegel zum schwachen Glühen, zer-
…ie noch warme Masse zu einem gröblichen Pulver und hebt letzteres
… verschlossenen Gefäßen auf.

…fung. Der Natronkalk bilde ein gelblichweißes, staubtrockenes,
… Pulver, welches, mit Salzsäure übergossen, nur wenig braust und,
…m Zucker geglüht, keine Spur von Ammoniak entwickelt.

Kalkwasser.

…qua calcariae, Aqua calcariae ustae, Aqua calcis, Calcaria soluta.

…stellung. 1 Tl. guter gebrannter Kalk wird mit 1 Tl. Wasser
… und das nach dem Zerfallen resultierende feine Pulver mit 50 Tln.
…hen Wassers in einem Topfe zu einer gleichmäßigen Masse an-
… Nach einiger Zeit gießt man die klare Flüssigkeit möglichst voll-
…n dem Bodensatz ab, rührt denselben von neuem mit 50 Tln. Wasser
… gleichmäßigen Milch an, gießt letztere in eine verschließbare Flasche
ab, schüttelt wiederholt um, und stellt dieselbe zur vollständigen Klärung beiseite. Nach 12 bis 24 Stunden kann man dann die klare Flüssigkeit abgießen, und dieselbe erforderlichenfalls noch vor der Dispensation filtrieren. Der Bodensatz in der Flasche kann behufs Bereitung von Kalkwasser noch wiederholt mit neuen Quantitäten gewöhnlichen Wassers angeschüttelt werden. Die zuerst erhaltene Lösung des Calciumhydroxyds ist, da sie bisweilen kleine Mengen von Kaliumhydroxyd (aus dem rohen Ätzkalk herrührend) enthält, zu verwerfen.

Eigenschaften. Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und deutlich alkalischem, aber nicht ätzendem Geschmack. Das Kalkwasser enthält $^1/_{700}$ bis $^1/_{800}$ Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, aufgelöst. Beim Erwärmen erleidet es eine Trübung, indem sich ein Teil des in warmem Wasser weniger löslichen Calciumhydroxyds ausscheidet. Beim Erkalten verschwindet diese Trübung allmählich wieder. Der Luft ausgesetzt, nimmt das Kalkwasser Kohlensäureanhydrid auf, und überzieht sich infolgedessen mit einer Decke von Calciumcarbonat. Durch Einblasen von Luft erleidet es ebenfalls eine Trübung von ausgeschiedenem Calciumcarbonat. Diese Eigenschaft macht das Kalkwasser geeignet zum Nachweis von freiem Kohlensäureanhydrid in anderen Gasen, sie bedingt andererseits aber auch eine Aufbewahrung desselben in wohl verschlossenen Gefäßen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kalkwassers ergibt sich, außer durch obige Kennzeichen, noch durch den richtigen Gehalt an Calcium-

hydroxyd. Derselbe kann auf maßanalytischem Wege mit Normal-Salzsäure auf folgende Weise ermittelt werden. 100 g Kalkwasser werden in einer Kochflasche mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung und hierauf tropfenweise mit so viel Normal-Salzsäure versetzt, bis die eingetretene Rotfärbung eben verschwindet. Nach der Gleichung:

$$\underset{(73)}{2\,HCl} + \underset{(74,1)}{Ca(OH)^2} = CaCl^2 + 2\,H^2O$$

entspricht 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0365 g HCl, 0,03705 g $Ca(OH)^2$. 100 g guten Kalkwassers sollen nach der *Pharm. germ. Ed. IV* unter obigen Bedingungen nicht weniger als 4 ccm und nicht mehr als 4,5 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen. Über die Prüfung auf Ätzalkalien s. S. 688.

Baryumoxyd, BaO. (Ätzbaryt, Baryt.) Das Baryumoxyd wird am einfachsten durch Glühen von Baryumnitrat (Fourcroy, Vauquelin), oder eines innigen Gemisches von Baryumnitrat, Baryumcarbonat (Witherit) und Kohle (Siemens):

$$Ba(NO^3)^2 + BaCO^3 + 2\,C = 2\,BaO + 2\,NO^2 + 3\,CO,$$

bereitet; das Baryumcarbonat und das Baryumhydroxyd verlieren selbst bei hoher Temperatur nur äußerst schwierig ihren Gehalt an Kohlensäureanhydrid, bezüglich an Wasser.

Das Baryumoxyd ist eine grauweiße, im Knallgebläse schmelzbare Masse von 5,72 spezif. Gew. Mit Wasser zusammengebracht, erwärmt es sich stark unter Bildung von Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2$.

Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2 + 8\,H^2O$.

(Baryumoxydhydrat, Barythydrat.)

Das Baryumhydroxyd wird durch Kali- oder Natronlauge aus den konzentrierten Lösungen der Baryumsalze abgeschieden, nicht jedoch durch Ammoniak.

Zu diesem Zwecke trage man in kochende Natronlauge von etwa 15 Proz. NaOH eine äquivalente Menge zerriebenen Chlorbaryums unter Umrühren ein und lasse die geklärte Flüssigkeit langsam erkalten (Mohr):

$$\underset{(80)}{2\,NaOH} + \underset{(244,4)}{[BaCl^2 + 2\,H^2O]} + 6\,H^2O = \underset{(315,4)}{[Ba(OH)^2 + 8\,H^2O]} + 2\,NaCl.$$

Die ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann zu sammeln, nach vollständigem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser abzuspülen und hierauf aus heißem Wasser umzukristallisieren.

Das Baryumhydroxyd kann ferner dargestellt werden durch Kochen von Schwefelbaryum — aus Baryumsulfat durch Glühen mit Kohle bereitet (s. S. 680) — mit Wasser und Kupferoxyd: gepulvertem Kupferhammerschlag (d'Arcet, Vogel) oder Zinkoxyd: Zinkweiß (Rosenstiehl):

$$BaS + CuO + H^2O = Ba(OH)^2 + CuS.$$

Aus der von dem unlöslichen Schwefelkupfer abfiltrierten Lösung kristallisiert das Baryumhydroxyd bei genügender Konzentration aus. Auch durch Lösen des Schwefelbaryums in kochendem Wasser und Auskristallisierenlassen der filtrierten Lösung wird Baryumhydroxyd erhalten, während das gleichzeitig gebildete Baryumsulfhydrat: $Ba(SH)^2$, in Lösung bleibt und auf Chlorbaryum oder Baryumnitrat verarbeitet werden kann:

$$2\,BaS + 2\,H^2O = Ba(OH)^2 + Ba(SH)^2.$$

Technisch wird das Baryumhydroxyd aus Witherit (natürlichem Baryumcarbonat) oder aus Baryumcarbonat, welches durch Einwirkung von feuchtem

ıydrid auf Schwefelbaryum, das in Tonretorten erhitzt ist, erzeugt wird, dargestellt, indem man dasselbe in kleinen nretorten zur Rotglut erhitzt und dann mit Wasserdampf ıoir):

$$BaCO^3 + H^2O = Ba(OH)^2 + CO^2.$$

· Retorteninhalt wird schließlich mit heißem Wasser extrahiert und ıng zur Kristallisation gebracht.

nschaften. Das Baryumhydroxyd kristallisiert mit 8 Mol. Kri-.: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, in großen, farblosen Blättern. Dieselben ihr Kristallwasser zum Teil (7 Mol.) schon im Vakuum oder an Luft, vollständig jedoch erst bei Rotgluthitze, wobei wasserfreies hydroxyd als eine geschmolzene, beim Erkalten kristallinisch er-e Masse zurückbleibt, die selbst bei anhaltendem Erhitzen nur sehr ıdig in Baryumoxyd übergeht. Unter besonderen Bedingungen s Baryumhydroxyd auch Kristalle der Formel $Ba(OH)^2 + 3H^2O$ -er).

s Baryumhydroxyd löst sich in 20 Tln. Wasser von gewöhnlicher ıtur, und in 3 Tln. von 100° zu einer stark alkalisch reagierenden ımeckenden, farblosen Flüssigkeit auf: **Barytwasser.** Dasselbe wirkt alkalisch als das Kalkwasser, und zieht mit noch größerer Begierde äureanhydrid an, als jenes.

üfung. Das Baryumhydroxyd löse sich möglichst klar in Wasser; ersättigen mit Salpetersäure verschwinde diese Trübung und werde ng dann durch Silbernitrat nicht verändert. Wird das Baryum aus ıen Lösung von 2 g Baryumhydroxyd durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, so liefere das Filtrat nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand: Ätzalkalien, Calciumhydroxyd.

Das **Strontiumoxyd**: SrO, und das **Strontiumhydroxyd**: $Sr(OH)^2 + 8H^2O$, ähneln den entsprechenden Baryumverbindungen.

Das Strontiumoxyd wird durch Glühen von Strontiumnitrat, Strontiumhydroxyd oder Strontiumcarbonat als grauweiße Masse von 4,75 spezif. Gew. erhalten. Beim Zusammenbringen mit Wasser geht es in Strontiumhydroxyd über, welches durchsichtige, tafelförmige Kristalle bildet, die sich bei 15° im Verhältnis von 1,5 : 100, bei 100° von 47,7 : 100 lösen: **Strontianwasser.**

Das technisch, durch heftiges Glühen von Strontianit in Kalköfen und Behandeln des zurückbleibenden Strontiumoxyds mit Wasser dargestellte Strontiumhydroxyd findet zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse Verwendung.

Die Superoxyde der alkalischen Erdmetalle, $\overset{II}{M}O^2$, werden, wie bereits erwähnt, erhalten durch Erhitzen der Oxyde im Sauerstoffstrome oder durch Leiten von kohlensäurefreier Luft über die auf etwa 700° C erhitzten Oxyde bei einem Überdruck von $^3/_4$ Atmosphären. Dieselben bilden weiße, pulverige Massen, die mit Wasser Hydrate von der Formel: $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) liefern. Letztere werden in Gestalt von schwer löslichen Blättchen auch erhalten beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kalk-, Baryt- und Strontianwasser. Über die Darstellung des **Baryumsuperoxydhydrats**: $BaO^2 + 8H^2O$, siehe auch S. 129.

Baryumsuperoxyd: BaO^2, wird technisch dargestellt, indem man Baryumoxyd, welches durch Glühen von Baryumnitrat im Schamottetiegel

erhalten wird, in eiserne, etwa 1 m lange Rinnen füllt, diese in gußeiserne Röhren einschiebt und durch letztere bei Dunkel-Rotglut trockene, kohlensäurefreie Luft leitet (Gay-Lussac, Thénard, Boussignault). Das auf diese Weise bereitete, stets noch etwas Baryumoxyd enthaltende Baryumsuperoxyd bildet eine grauweiße, in Wasser unlösliche Masse, die unter gewöhnlichem Druck erst bei Hell-Rotglut wieder Sauerstoff abgibt (vgl. S. 129). Eisenchlorid und Eisenchlorürlösung werden durch Baryumsuperoxyd im Überschuß unter Bildung von Eisenhydroxyd, Chlorbaryum und Sauerstoff zersetzt. Ähnlich verhalten sich die Chlorverbindungen des Mangans, Chroms und Aluminiums. Kupferchlorid wird durch Baryumsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung in Kupferoxyd, Quecksilberchlorid in Quecksilber, Chlorsilber in Silber (s. dort), Goldchlorid in Gold, Platinchlorid-Chlorwasserstoff dagegen in Baryumplatinchlorid übergeführt.

Das Baryumsuperoxyd dient als Oxydations- und Bleichmittel, sowie zur Darstellung von Sauerstoff (s. S. 128 und 129) und von Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 178).

3. Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der unterchlorigen Säure: $\overset{\text{II}}{M}(ClO)^2$ ($\overset{\text{II}}{M}$ = Ca, Ba, Sr) sind im reinen Zustande nur schwierig darstellbar. Verbunden mit den entsprechenden Chlorverbindungen, erhält man dieselben beim Leiten von Chlor über die Hydroxyde oder in die wässerige Lösung derselben bei gewöhnlicher Temperatur.

Chlorkalk.

Syn.: *Calcaria hypochlorosa*, *Calcaria chlorata s. chlorinica s. oxymuriatica*, *Calx chlorata*, Bleichkalk, unterchlorigsaures Calcium, Calciumhypochlorit.

Geschichtliches. Der Chlorkalk ist zuerst im Jahre 1799 von Tennant in Glasgow in größeren Mengen dargestellt worden. Obschon der Chlorkalk bis in die jüngste Zeit der Gegenstand häufiger Untersuchungen gewesen ist, ist die Konstitution desselben noch nicht sicher festgestellt.

Das unter dem Namen Chlor- oder Bleichkalk in großen Mengen verwendete Präparat scheint eine Verbindung von Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$, und Chlorcalcium: $CaCl^2$, $[Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O]$, bzw. $\left[Ca{<}^{OCl}_{Cl} + H^2O\right]$, zu sein, gemengt mit größeren oder geringeren Mengen von Calciumhydroxyd und Wasser.

Darstellung. Der Chlorkalk wird bereitet durch Überleiten von Chlor über tonerde- und eisenfreies Calciumhydroxyd, welches in Gestalt eines feinen Pulvers durch Besprengen von Ätzkalk mit Wasser dargestellt und alsdann auf dem Boden von großen Kammern, oder auf Horden, die in diesen Kammern aufgestellt sind, 7 bis 10 cm hoch ausgebreitet ist. Die Kammern selbst, von denen gewöhnlich zwei, bisweilen auch vier, miteinander in Verbindung stehen, sind aus verschiedenartigem Material gefertigt:

aus asphaltierten Eisenplatten, aus geteertem Holz, aus ge- .werk usw. Bei der Darstellung des Chlorkalks wird das ..yd, nachdem es mit dem Chlorgas 24 Stunden in Berührung ist, umgeschaufelt und dann von neuem mit Chlor in derselben ..ndelt. Die Temperatur ist bei der Einwirkung des Chlors mög- ..rig zu halten — unter 25° —, weil sonst die Bildung von Calcium- ..a$(ClO^3)^2$, stattfindet:

$$Ca(OH)^2 + 4Cl = [Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O] \text{ oder}$$
..umhydroxyd Chlor Chlorkalk

$$Ca(OH)^2 + 2Cl = \left[Ca{<}^{OCl}_{Cl} + H^2O\right].$$

..as zur Chlorkalkdarstellung nach obigen Angaben erforderliche Chlor ..n vier- oder achteckigen, aus geteerten Sandsteinplatten zusammen- Behältern, aus Braunstein und Salzsäure gewonnen. Läßt die Chlor- ..lung bei gewöhnlicher Temperatur nach, so wird dieselbe durch ..u von Dampf gefördert. Da das Chlorgas mit dem Calciumhydroxyd ..st kalt, trocken und salzsäurefrei in Reaktion treten muß, so läßt zunächst ein zylindrisches, mit Braunsteinstücken gefülltes Tongefäß ..n und erst dann langsam in die Kammern eintreten. Die bei der ..twickelung verbleibenden Manganrückstände werden nach dem Ver- von Weldon (s. S. 232) regeneriert.

..n Stelle des Kammerbetriebes finden in vielen Chlorkalkfabriken ..ch wirkende Apparate Verwendung. Dieselben bestehen aus einer horizontal übereinander liegender Röhren, in denen sich Transport- bewegen. Das zu chlorierende Calciumhydroxyd wird in das oberste ..eführt und von hier aus von einem Rohre zum anderen durch die ..ansportschnecken bewegt. Das Chlorgas, welches mit Luft verdünnt ist (nach Deacon bereitet, s. S. 233), geht in umgekehrter Richtung wie der Kalk durch dieses Röhrensystem. Der fertige Chlorkalk sammelt sich unterhalb des letzteren Rohres in einem Trichter an, von wo aus er in Fässer verpackt wird.

Die größten Mengen Chlorkalk produziert England: über 140000 Tonnen (1 Tonne = 1000 kg); die deutsche Produktion beläuft sich auf etwa 55000 Tonnen. Über die Darstellung der Chlorkalkwürfel zur Chlorgewinnung im kleinen s. S. 232.

Der stärkste Chlorkalk, welcher der Theorie nach dargestellt werden kann, würde der Formel $[Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O]$, bzw. $CaOCl^2 + H^2O$ entsprechen. Ein derartiges Präparat, welches einen Gehalt von 48,9 Proz. Chlor besitzen würde, ist 1901 von H. Ditz dargestellt worden. Der technisch gewonnene Chlorkalk zeigt jedoch nie einen derartigen Gehalt an Chlor, vielmehr enthält der chlorreichste Chlorkalk, der bisher technisch dargestellt worden ist, nur 39 Proz., die stärkste Handelsware nur 36 Proz. Chlor.

Ob der Chlorkalk des Handels eine Verbindung von der Zusammensetzung: $[Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O]$ oder von der Formel $\left[Ca{<}^{OCl}_{Cl} + H^2O\right]$, neben $\left[CaO.Ca{<}^{OCl}_{Cl} + H^2O\right]$ — H. Ditz — enthält, ist, wie bereits erwähnt, noch nicht sicher entschieden. Jedenfalls kann dem frisch bereiteten, trockenen Chlorkalk durch absoluten Alkohol kein Chlorcalcium entzogen werden, wogegen die wässerige

Lösung des Chlorkalks nach einigem Stehen Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$, und Chlorcalcium: $CaCl^2$, bzw. die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}Cl'$ und $[ClO]'$ enthält. Konzentrierte Chlorkalklösung scheidet daher beim Verdunsten im Vakuum oder beim starken Abkühlen Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2 + 4H^2O$, in federförmigen Kristallen aus (Kingzelt).

Eigenschaften. Der Chlorkalk ist ein weißes, bröckeliges Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure (chlorähnlich). In Wasser ist derselbe nur teilweise löslich, indem davon nur die löslichen Bestandteile, das Calciumhypochlorit und das Chlorcalcium, aufgenommen werden, während das beigemengte Calciumhydroxyd zum größten Teile ungelöst bleibt. Reibt man den Chlorkalk mit nur wenig Wasser an, so schwillt er unter Erwärmung zu einem voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln [Calciumhypochlorit: $Ca(ClO)^2$] bestehenden Brei an. Hierbei wird von dem Wasser bei weitem mehr Chlorcalcium als Calciumhypochlorit aufgenommen.

Die filtrierte wässerige Chlorkalklösung ist farblos, besitzt schwachen Geruch nach unterchloriger Säure, herben Geschmack und alkalische Reaktion. Rotes Lackmuspapier wird daher beim Eintauchen in dieselbe zunächst gebläut, dann aber gebleicht.

Die Anwendung des Chlorkalks beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher aus demselben Chlor entwickelt werden kann. Verdünnte Säuren, auch die schwächsten, entwickeln, wenn sie im Überschuß angewendet werden, aus dem Chlorkalk Chlor; der Chlorkalk zeigt daher unter diesen Umständen die bleichenden und desinfizierenden Eigenschaften des Chlors:

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{[Ca(ClO)^2 + CaCl^2]} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Chlor}}{4Cl} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{2CaSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{[Ca(ClO)^2 + CaCl^2]} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4HCl} = \underset{\text{Chlor}}{4Cl} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{2CaCl^2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H^2O}$$

Die Menge des aus dem Chlorkalk durch überschüssige verdünnte Salz- oder Schwefelsäure frei gemachten Chlors — wirksames oder aktives Chlor — beträgt somit doppelt so viel, als in dem Calciumhypochlorit allein vorhanden ist; sie entspricht der Chlormenge, welche bei der Bildung des Chlorkalks von dem Calciumhydroxyd aufgenommen wurde. Die Menge des frei gemachten „wirksamen Chlors" ist unabhängig von der Natur der im Überschuß angewendeten Säure, da hierbei nur die $H^{\cdot}$-Ionen derselben mit den von dem Chlorkalk gelieferten Cl'- und $[ClO]'$-Ionen in Reaktion treten:

$$H^{\cdot}, H^{\cdot} + Cl' \, [ClO]' = Cl^2 + H^2O.$$

Trockenes Kohlensäureanhydrid zersetzt trockenen Chlorkalk nur langsam unter Entwickelung von Chlor. Feuchter Chlorkalk und Chlorkalklösung werden durch Kohlensäureanhydrid unter Bildung von unterchloriger Säure zersetzt, daher der Geruch des Chlorkalks nach unterchloriger Säure:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + CaCl^2 + 2HClO.$$

Setzt man zu einer Chlorkalklösung vorsichtig nur so viel verdünnte Säure — am besten 5 proz. Salpetersäure —, daß dadurch höchstens das Calcium des vorhandenen Calciumhypochlorits gesättigt wird, so erhält man eine gelbe Lösung, welche außer dem Calciumnitrat und Chlorcalcium nur freie unterchlorige Säure enthält, die sich durch Destillation, nach genügender Verdünnung, abscheiden läßt (vgl. S. 260). Erhitzt man den Chlorkalk, oder setzt man ihn der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so entwickelt derselbe Sauerstoff, unter Bildung von Chlorcalcium:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] = 2\,CaCl^2 + 2\,O.$$

Es ist daher der Chlorkalk an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte, in nicht zu fest verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, da unter anderen Umständen, besonders im Sommer, gelegentlich Chlorkalkexplosionen eintreten. Eine gleiche Zersetzung findet statt, wenn man eine konzentrierte wässerige Chlorkalklösung kocht. Im verdünnten Zustande zeigt eine derartige Lösung keine Entwickelung von Sauerstoff, da unter letzteren Bedingungen Calciumchlorat: $Ca(ClO^3)^2$ und Chlorcalcium: $CaCl^2$, gebildet werden:

$$3\,[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] = Ca(ClO^3)^2 + 5\,CaCl^2.$$

Setzt man jedoch einer solchen Chlorkalklösung eine kleine Menge der Lösung eines Kobaltsalzes oder eines Nickel-, Eisen- oder Mangansalzes zu, so wird durch die katalytische Wirkung dieser Verbindungen, bzw. der aus denselben hierbei gebildeten Oxyde, auch aus verdünnter Chlorkalklösung aller Sauerstoff frei gemacht, so daß nur Chlorcalcium zurückbleibt. Auf letzterer Eigenschaft beruht die oxydierende Wirkung des Chlorkalks, sowie die Verwendung desselben zur Darstellung von Sauerstoff.

Auch schon bei längerer Aufbewahrung erleidet der Chlorkalk unter Entwickelung von Sauerstoff teilweise eine Zersetzung. Da hierbei ein nicht bleichendes Gemenge von Chlorcalcium: $CaCl^2$, und Calciumchlorat: $Ca(ClO^3)^2$, an feuchter Luft von Chlorcalcium und Calciumcarbonat gebildet wird, so erklärt sich hierdurch die Abnahme der bleichenden Kraft des Chlorkalks bei längerer Aufbewahrung. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit wendet man den Chlorkalk möglichst nur im frisch bereiteten Zustande an.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chlorkalks ergibt sich teilweise schon durch das Äußere. Er bilde ein weißes oder weißliches, krümliches Pulver von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure. Eine feuchte, mehr oder minder schmierige Beschaffenheit deutet auf hohen Wasser-, Chlormagnesium- und Chlorcalciumgehalt; ein staubiges, trockenes Äußere auf hohen Gehalt an Calciumchlorat hin.

Die wichtigste Prüfung des Chlorkalks besteht in der Bestimmung seines Gehalts an wirksamem Chlor (s. oben), welcher der Menge Chlor entspricht, die bei der Bereitung des Chlorkalks zur Verwendung gekommen ist. Der käufliche Chlorkalk soll nach der *Pharm. germ., Ed. IV* mindestens 25 Proz. wirksames Chlor enthalten, ein Gehalt, der dem Durchschnitt der Handelsware, welcher 30 Proz. beträgt, kaum entspricht.

I. Zur Ermittelung des Chlorgehalts wäge man 0,5 g des zu prüfenden, vorher in Gestalt einer größeren Menge gleichmäßig gemischten Chlorkalks ab, bringe denselben in einen Mörser, reibe ihn mit Wasser an, bringe die erzielte Milch sorgfältig in eine Kochflasche (vgl. unten) und setze hierzu die Lösung von etwa 1 g jodsäurefreien Jodkaliums. Hierauf füge man tropfenweise chlorfreie Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, schwenke vorsichtig um, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und titriere das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. S. 244). Jedes hiervon verbrauchte Cubikcentimeter entspricht, wie dort erörtert, 0,00355 g Chlor, es ist also die Zahl der zur Titration erforderlich gewesenen Cubikcentimeter nur mit 0,00355 zu multiplizieren, um zu wissen, wieviel wirksames Chlor in der angewendeten Menge Chlorkalk vorhanden war (R. Wagner).

Angenommen, es seien angewendet 0,5 g Chlorkalk, zur Titration seien verbraucht 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, so enthalten jene 0,5 g Chlorkalk $30 \times 0{,}00355 = 0{,}1065$ g Cl, oder 100 Tle. des geprüften Chlorkalks enthalten 21,3 Tle. wirksames Chlor.

II. Eine genau abgewogene Menge (1 g) einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe werde in einer Kochflasche mit Wasser angeschüttelt, hierzu eine genau gewogene Menge oxydfreien Eisenvitriols (etwa 2,5 g), welche man zuvor in der 15- bis 20 fachen Menge Wasser gelöst hat, und dann 5 bis 6 g Salzsäure gefügt, das Gefäß verschlossen und einige Zeit geschüttelt. Ein Teil des Eisenvitriols wird von dem Chlor oxydiert, ein anderer Teil, da ein Überschuß von Eisenoxydulsalz zugesetzt war, dagegen unverändert bleiben. Diesen Überschuß an Eisenoxydulsalz ermittelt man, nach starker Verdünnung des Gemisches mit Wasser, durch Chamäleonlösung. Zieht man alsdann die so gefundene Menge Eisenvitriol von der überhaupt zugesetzten Menge dieses Salzes ab, so ist die Differenz gleich demjenigen Quantum Eisenvitriol, welches wirklich durch das in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesene Chlor oxydiert ist, und kann hieraus letzteres leicht berechnet werden (siehe S. 246) — Graham, Otto —.

III. Eine genau abgewogene Menge einer gleichartigen Durchschnittsprobe (1 g) werde in einen Porzellanmörser mit Ausguß, dessen untere Seite mit etwas Fett bestrichen ist, gebracht, hierin erst trocken, dann mit wenig Wasser gerieben und die aufgeschlämmten Teilchen vollständig durch wiederholtes Nachspülen mit Wasser in eine Kochflasche gebracht. Zu dieser gleichartigen, keine Stückchen oder Klümpchen absetzenden Milch fügt man cubikcentimeterweise so lange eine ihrem Gehalt nach bekannte Lösung von arseniger Säure (s. S. 245), bis durch Jodkaliumstärkekleister ein geringer Überschuß daran angezeigt wird. Letzterer kann für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Sollte es sich um eine genaue Bestimmung handeln, so kann dieser kleine Überschuß von arseniger Säurelösung leicht durch Rücktitration mit Jodlösung ermittelt, und dann von der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abgezogen werden (siehe S. 245). Die so schließlich sich ergebende Anzahl von Cubikcentimetern der arsenigen Säurelösung, multipliziert mit 0,00355, ergibt die Menge des in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesenen wirksamen Chlors (Gay-Lussac, Perrot).

Über die Herstellung der zu den vorstehenden maßanalytischen Bestimmungen erforderlichen Lösungen, sowie die spezielle Ausführung derselben, siehe unter Bestimmung des freien Chlors S. 244 u. f.

Im pharmazeutischen Laboratorium dürfte sich die unter I. beschriebene Methode am leichtesten und bequemsten anwenden lassen. In der Technik findet Methode I. und besonders Methode III. Verwendung.

In Frankreich drückt man den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor in Gay-Lussacschen Graden aus, d. h. durch die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg Chlorkalk mit Säuren entwickelt.

Das Baryum- und Strontiumhydroxyd liefern bei der Behandlung mit Chlor Verbindungen, die dem Chlorkalk ähnlich sind.

Durch Einwirkung von Brom auf Calciumhydroxyd oder auf Kalkmilch wird bei gewöhnlicher Temperatur eine dem Chlorkalk ähnliche Verbindung, der sogenannte Bromkalk, gebildet. Bringt man Jod mit Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so wird neben Jodcalcium und Calciumjodat eine nicht unbeträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichenden Verbindung gebildet, welche nach ihrer Analogie mit dem Chlorkalk wohl als „Jodkalk" betrachtet werden kann.

Chlorsaure Salze, Chlorate.

Die chlorsauren Salze der alkalischen Erdmetalle entstehen neben den Chlorverbindungen beim Einleiten von Chlor in die heiße Lösung der Hydroxyde. Da jedoch diese chlorsauren Salze von den hierbei gleichzeitig gebildeten Chlormetallen wegen des geringen Löslichkeitsunterschiedes sich, mit Ausnahme des Calciumchlorats, s. S. 586, nur schwierig trennen lassen, so pflegt man zu ihrer Darstellung im kleinen meist einen indirekten Weg einzuschlagen, oder freie Chlorsäure mit den betreffenden Carbonaten zu neutralisieren. In wässeriger Lösung zerfallen diese Chlorate in die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $[ClO^3]'$, $[ClO^3]'$.

Baryumchlorat: $Ba(ClO^3)^2 + H^2O$. Nach **Wittstein** ist dasselbe im kleinen in folgender Weise zu bereiten: 3 Tle. Ammoniumsulfat und 5 Tle. Kaliumchlorat werden zusammen in einer Porzellanschale in 15 Tln. heißen Wassers gelöst. Die Lösung wird alsdann unter stetem Umrühren bis zur Konsistenz eines dünnen Breies verdampft, dieser nach dem Erkalten in einen Kolben gebracht, mit der vierfachen Menge Alkohol von 80 Proz. digeriert, hierauf der Rückstand abfiltriert, derselbe mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit. Der Destillationsrückstand, welcher im wesentlichen Ammoniumchlorat enthält, während bei der Behandlung mit Alkohol Kaliumsulfat abgeschieden wird, ist alsdann in einer Porzellanschale im Wasserbade zu erwärmen, und so lange mit konzentriertem Barytwasser zu versetzen und zu erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagiert. Alsdann werde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Salzmasse in der fünffachen Wassermenge gelöst, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid von überschüssigem Baryumhydroxyd befreit und nach dem Filtrieren schließlich zur Kristallisation eingedampft.

Das Baryumchlorat bildet farblose, monokline Kristalle, welche in 3 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Dasselbe findet Verwendung zur Darstellung der Chlorsäure, sowie in der Feuerwerkerei. Für letztere Zwecke wird dasselbe durch Umsetzung von konzentrierter Calciumchloratlösung (s. S. 586) mit heiß gesättigter Chlorbaryumlösung und Umkristallisieren des ausgeschiedenen Salzes aus Wasser bereitet.

Das **Calciumchlorat**: $Ca(ClO^3)^2 + 2H^2O$, und das **Strontiumchlorat**: $Sr(ClO^3)^2$ und $Sr(ClO^3)^2 + 5H^2O$, welche zerfließlich sind, werden entsprechend dem Baryumsalze bereitet.

Baryumperchlorat: $Ba(ClO^4)^2 + 3H^2O (4H^2O)$, bildet prismatische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle. Calciumperchlorat: $Ca(ClO^4)^2$, und Strontiumperchlorat: $Sr(ClO^4)^2$, sind sehr zerfließlich. Diese Perchlorate werden durch Neutralisation von Überchlorsäure mit den betreffenden Carbonaten erhalten.

Calciumbromat: $Ca(BrO^3)^2 + H^2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Calciumjodat: $Ca(JO^3)^2 + 6H^2O$, Baryumbromat: $Ba(BrO^3)^2 + H^2O$, Baryumjodat: $Ba(JO^3)^2 + H^2O$, Strontiumbromat: $Sr(BrO^3)^2 + H^2O$, Strontiumjodat: $Sr(JO^3)^2 + H^2O$, sind in Wasser schwer löslich; sie scheiden sich aus bei der Einwirkung von Brom, bzw. von Jod auf die heiße Lösung der Hydroxyde.

Schwefligsaure Salze, Sulfite.

Die Sulfite der alkalischen Erdmetalle, das Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, das Baryumsulfit: $BaSO^3$, und das Strontiumsulfit: $SrSO^3$, werden als weiße, kristallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge durch Zusatz von neutralem Natriumsulfit: $Na^2SO^3 + 7H^2O$, zu Calcium-, Baryum- und Strontiumsalzlösungen erhalten. In wässeriger schwefliger Säure lösen sich die schwefligsauren Salze der alkalischen Erdmetalle auf, und scheiden sich beim Stehen dieser Lösungen an der Luft in Kristallen aus. An der Luft erhitzt, gehen dieselben in schwefelsaure Salze über, wogegen bei Luftabschluß sich neben schwefelsauren Salzen Schwefelmetalle bilden.

Das Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, findet sowohl als trockenes Salz, als auch in Gestalt einer Lösung in wässeriger schwefliger Säure, als sogenanntes doppeltschwefligsaures Calcium, an Stelle der wenig haltbaren schwefligen Säure zum Präparieren der Cellulose für die Papierfabrikation, in der Bierbrauerei usw. technische Verwendung.

Behufs Darstellung dieser Verbindung leitet man gasförmige, schweflige Säure über pulverförmiges Calciumhydroxyd, welches auf Horden in einer 3 bis 5 cm hohen Schicht in einer gut verschließbaren Kammer ausgebreitet ist, oder welches sich in hölzernen, tonnenartigen, um ihre Achse drehbaren Gefäßen befindet. Die Sättigung des Calciumhydroxyds geht mehr oder minder rasch vonstatten, je nach der Höhe der Schichten und je nachdem man Sorge trägt, die Masse zeitweilig umzurühren.

Um ein reines, von Calciumhydroxyd freies Präparat zu erzielen, ist es erforderlich, daß eine zur Bildung des Salzes: $CaSO^3 + 2H^2O$, erforderliche Menge Wasser vorhanden sei. 28 Tle. Ätzkalk werden zu diesem Behufe mit 18 Tln. Wasser gelöscht (Anthon).

Die zur Darstellung des Calciumsulfits erforderliche schweflige Säure kann aus Kohle und Schwefelsäure (s. S. 203) entwickelt werden, da die Gegenwart von Kohlensäureanhydrid, welches nach dieser Bereitungsweise neben Schwefligsäureanhydrid entsteht, die Wirkung des letzteren nicht beeinträchtigt.

Da das Calciumsulfit an sich nicht die Wirkung der schwefligen Säure besitzt, so ist letztere erst bei der Anwendung desselben durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure frei zu machen.

Die Lösung des sogenannten doppeltschwefligsauren Calciums (*Meat Preserve*) wird erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kalkmilch bis zur vollständigen Klärung der Mischung. Läßt man letztere Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich das neutrale Calciumsulfit: $CaSO^3 + 2H^2O$, in nadelförmigen Kristallen ab, welche sich 1 : 800 in Wasser lösen.

Unterschwefligsaure Salze, Thiosulfate.

Calciumthiosulfat: $CaS^2O^3 + 6H^2O$, wird bereitet durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die gelbe Lösung, welche beim Kochen von Schwefel mit Kalkmilch (s. S. 193) entsteht, bis dieselbe farblos geworden ist und neutral reagiert. Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierte Lösung werde unterhalb 60° C zur Kristallisation eingedampft. Leicht lösliche, säulenförmige Kristalle (Herschell).

Baryumthiosulfat: $BaS^2O^3 + H^2O$, bildet Nadeln oder Blättchen; Strontiumthiosulfat: $SrS^2O^3 + 5H^2O$, bildet seideglänzende Nadeln. Diese Salze werden durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Natriumthiosulfat und Baryumacetat, bezüglich Chlorstrontium gebildet, namentlich auf Zusatz von Alkohol.

Schwefelsaure Salze, Sulfate.

$CaSO^4 + 2H^2O$	$BaSO^4$	$SrSO^4$
Calciumsulfat	Baryumsulfat	Strontiumsulfat.

Die Sulfate der alkalischen Erdmetalle werden erhalten durch Fällungen von deren Salzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit löslichen Sulfaten.

Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$.

Syn.: *Calcaria sulphurica*, *Gypsum*, Calciumsulfat, Gips, schwefelsaures Calcium.

Molekulargewicht: 172,1 *(170,91 H = 1; 172,18 O = 16)*.

(In 100 Tln., CaO: 32,58, SO^3: 46,49, H^2O: 20,93.)

Geschichtliches. Der Gips war bereits im Altertum als eine dem Kalk ähnliche Substanz bekannt, ebenso auch die Eigenschaft desselben, im gebrannten Zustande beim Anrühren mit Wasser zu erhärten. Die Ursache dieser Erscheinung klärte Lavoisier 1786 auf. Die Bestandteile des Gipses lehrte erst Marggraf 1780 kennen.

Vorkommen. Das Calciumsulfat findet sich in der Natur in großer Verbreitung. Das wasserfreie Calciumsulfat führt den Namen Anhydrit und findet sich als solcher teils kristallisiert in Formen des rhombischen Systems, teils in körnig-kristallinischen oder faserigen Massen. Das spezifische Gewicht des Anhydrits beträgt 2,96. Verbreiteter noch als der Anhydrit ist das wasserhaltige Calciumsulfat: $CaSO^4 + 2H^2O$, gewöhnlich Gips genannt. Der Gips findet sich in Kristallen des monoklinen Systems, bei denen häufig Zwillingsbildungen, sogenannte Schwalbenschwänze, vorkommen. Dieser kristallisierte Gips heißt Gipsspat. Den in dünne Blättchen spaltbaren Gips bezeichnet man als Marienglas oder Fraueneis; den körnig-kristallinischen, marmorähnlichen als Alabaster; den mehr dichten, weniger reinen als Gipsstein, den faserigen als Fasergips. Der Gips findet sich ferner in der Ackererde, in einigen Pflanzen, z. B. in der Quillajarinde, sowie gelöst in allen natürlichen Wässern. Das spezifische Gewicht des Gipses beträgt 2,3.



In Verbindung mit Magnesium- und Kaliumsulfat kommt das Calciumsulfat im Polyhalit: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$, in Verbindung mit Natriumsulfat im Glauberit: $CaSO^4 + Na^2SO^4$, vor.

Darstellung. Künstlich wird das Calciumsulfat erhalten durch Fällung nicht zu verdünnter Lösungen von Calciumverbindungen durch schwefelsaure Salze oder Schwefelsäure, und zwar als ein kristallinischer, 2 Mol. Kristallwasser enthaltender Niederschlag.

Ein derartiges, aus Chlorcalcium dargestelltes Präparat findet unter dem Namen Annalin oder *Pearl hardening* eine Anwendung in der Papierfabrikation als Füllstoff für billige Papiere.

Eigenschaften. Der kristallisierte Gips ist ein sehr weiches, leicht zerreibliches Mineral, welches in Wasser nur wenig löslich ist. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 35 bis 40°; bei höherer oder niederer Temperatur tritt eine Verminderung derselben ein. Bei 0° löst sich 1 Tl. $CaSO^4 + 2H^2O$ in 415 Tln. Wasser, bei 18° in 386 Tln., bei 35 bis 40° in 368 Tln., bei 99° in 451 Tln. auf (Marignac). Eine solche Lösung bezeichnet man als Gipswasser. Dieselbe erleidet, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, beim Erwärmen eine Trübung, dasselbe bewirkt ein Zusatz von Alkohol, in welchem der Gips unlöslich ist. Ein Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, sowie der einiger Salze, z. B. der Chloride und Nitrate der Alkalimetalle und des Magnesiums, sowie besonders des Natriumthiosulfats, erhöht die Löslichkeit des Calciumsulfats. Der gepulverte Gips verliert, wenngleich sehr langsam, so doch vollständig alles Wasser schon bei 100° (Kraut, Gunning), schneller, wenn man denselben längere Zeit auf 150 bis 160° erhitzt. Bei 100°, sowie bei 150 bis 160° werden $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser ziemlich rasch ausgetrieben, während das letzte $^1/_2$ Mol. nur sehr langsam entweicht. Auf Grund dieses Verhaltens hat man dem Gips die Formel $(2CaSO^4 + 3H^2O + H^2O)$ zuerteilt. Der bei 150 bis 160° von Kristallwasser vollständig oder bis auf 6 bis 7 Proz. befreite Gips heißt gebrannter Gips, Stuck-, Modellgips, *Calcaria sulphurica usta*, *Gypsum ustum*. Derselbe besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser das verlorene Kristallwasser unter schwacher Wärmeentwickelung wieder aufzunehmen und alsdann zu einer harten Masse zu erstarren. Dieser Eigenschaft verdankt der gebrannte Gips seine Anwendung zur Herstellung von Luftmörtel, von Figuren, Abdrücken, Verbänden usw. Ein Zusatz von Leimwasser verzögert das Festwerden, „Abbinden", des gebrannten Gipses, erhöht jedoch die Festigkeit der Masse. Auch durch Imprägnieren mit Barytwasser, sowie mit Stearinsäure oder Paraffin (Elfenbeinmasse) wird dem fertigen Gipsguß eine größere Festigkeit und Widerstandsfähigkeit erteilt.

Wird der Gips beim Entwässern auf 300 bis 400° erhitzt, so verliert er die Fähigkeit, mit Wasser angerührt einen rasch erhärtenden Brei zu bilden: totgebrannter Gips. Der totgebrannte Gips ist jedoch nicht indifferent gegen Wasser, sondern besitzt ebenfalls noch die Fähigkeit, Wasser wieder aufzunehmen; indessen findet die Wasser-

sehr langsam, im Verlauf von Wochen oder Monaten, n den Gips dagegen auf eine Temperatur von 400 bis zur schwachen Rotglut erhitzt, so geht er in eine ıne Modifikation über: **Estrichgips, hydraulischer Gips** ɔ86). Derartiger hydraulischer Gips bindet das Wasser in er Menge, und zwar ohne Wärmeentwickelung, als der auf die iche Weise (bei 150 bis 160°) entwässerte Gips. Zur Bindung 's ist ferner ungleich längere Zeit, der Verlauf von mehreren ..forderlich. Das aus dem hydraulischen Gips gewonnene Errodukt besitzt größere Dichtigkeit und Schwere, sowie größere und Wetterbeständigkeit als der gewöhnliche Gipsguß. Auch hen ist ein anderes: mehr alabasterartiges, durchscheinendes.

s **Brennen des Gipses** geschie , je nach der Qualität desselben ıachdem es sich um die Herst ıng von Stuck- oder Estrichgips in verschiedener Weise. Bei der Gewinnung des **Stuckgips** muß ıtzung über 150 bis 160° möglichst vermieden werden. Zu diesem wird der feingemahlene Gips in eisernen, mit Rührwerk versehenen ı oder in rotierenden eisernen Trommeln nur so lange vorsichtig ɔis das Aufwallen (Kochen) des Pulvers beendet ist und eine Probe ı, nach dem Anrühren mit Wasser, innerhalb der gewünschten Zeit Auch in Backöfen und in Ziegelöfen, die zuvor auf die erforderliche Temperatur erhitzt und dann von Kohle und Asche gereinigt sind, :leinerter Gips in Stuck- oder Modellgips verwandelt. ıngere Sorten von Stuckgips werden auch in Schachtöfen, die von unten durch möglichst verteilte, nicht zu heiße Feuergase geheizt werden, gebrannt. Die Flamme darf den Gips hierbei nicht treffen, da anderenfalls eine Bildung von Schwefelcalcium stattfindet.

Zur Herstellung von **Estrichgips** wird der Gips (in Stücken) in Öfen, welche den Kalköfen mit periodischem Betrieb (s. S. 683) ähnlich sind, bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Auch hier wird eine direkte Berührung des Gipses mit der reduzierend wirkenden Flamme möglichst vermieden.

Der **Stuck-** oder **Modellgips**, welcher 6 bis 7 Proz. Wasser enthält, ($CaSO^4 + {}^1/_2 H^2O$), hat eine weiße oder bläulichweiße Farbe und besitzt ein spezif. Gew. von 2,60. Der **Estrichgips**, welcher etwas Basisch-Calciumsulfat und meist auch Schwefelcalcium, dagegen kein Kristallwasser mehr enthält, zeigt eine rötlichweiße Farbe und besitzt ein spezif. Gew. von 2,90.

Wird erhärteter hydraulischer Gips bei 150° wieder entwässert, so verhält er sich wieder wie gewöhnlicher Gips. Auch der Anhydrit nimmt im fein verteilten Zustande nach sehr langer Zeit Wasser auf. Die erhärtete Masse erlangt jedoch durch längere Berührung mit Wasser keine größere Festigkeit, ist also nicht hydraulisch. Der wasserfreie Gips schmilzt bei starker Rotglut unter Verlust von Schwefelsäure und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Derartiger, auf Rotglut erhitzter Gips löst sich in Wasser nur sehr langsam auf.

Alkali- und Ammoniumcarbonatlösung verwandeln den Gips schon bei gewöhnlicher Temperatur in Calciumcarbonat. Gesättigte Kochsalzlösung verwandelt oberhalb 30° den Gips in Anhydrit. Konzentrierte Schwefelsäure führt bei 100°C den entwässerten Gips in eine körnige

Masse: $CaSO^4 + H^2SO^4$, über, von der sich ein Teil auflöst, um sich beim Erkalten in mikroskopischen Prismen wieder auszuscheiden. Auch mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet sich das Calciumsulfat zu kristallisierbaren Doppelverbindungen, daher erstarrt ein Gemisch aus gleichen Teilen wasserfreien Gipses und Kaliumsulfat beim Anrühren mit Wasser zu einer harten, atlasglänzenden Masse: $CaSO^4 + K^2SO^4 + H^2O$. Zu diesen Doppelverbindungen zählen auch der Glauberit und der Polyhalit, s. oben.

Der Gips ist leicht als solcher zu erkennen, wenn man ihn fein gepulvert mit Wasser einige Zeit schüttelt und einen Teil der Lösung mit oxalsaurem Ammonium, einen anderen mit Salzsäure und Chlorbaryumlösung versetzt. In beiden Fällen entstehen Trübungen oder Niederschläge.

Die Brauchbarkeit des zu arzneilichen Zwecken (Gipsverbänden) verwendeten gebrannten Gipses ergibt sich durch die weiße Farbe, die feine Verteilung und das baldige Erstarren (innerhalb 5 Minuten) zu einer festen, nicht bröckelnden Masse, wenn man ihn mit einem halben Teil Wasser anrührt.

Baryumsulfat: $BaSO^4$.

Syn.: *Baryum sulphuricum, Baryta sulphurica, Spathum ponderosum,* Schwerspat, schwefelsaures Baryum.

Vorkommen. Das Baryumsulfat findet sich als Schwerspat in der Natur in beträchtlicher Menge und bildet infolgedessen vielfach das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Baryumverbindungen. Bereits Anfang des 17. Jahrh. diente dasselbe zur Herstellung der Bologneser Leuchtsteine, einem durch Glühen mit Eiweiß und Kohle gewonnenen, im Dunkeln leuchtenden Schwefelbaryum. Der Schwerspat kommt vor in derben, bisweilen körnigen Massen, häufig aber auch in wohl ausgebildeten, rhombischen Säulen oder Tafeln, oft bildet er große Gänge und Lager im älteren Gebirge.

Darstellung. Künstlich wird das Baryumsulfat erhalten als ein weißer, kristallinischer Niederschlag, durch Fällung der Lösung eines Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen, schwefelsauren Salz. Das durch Fällung gewonnene Baryumsulfat dient als weiße Farbe und wird unter dem Namen Permanentweiß oder Blanc fixe in den Handel gebracht. Ein inniges Gemisch aus Baryumsulfat und Schwefelzink, erhalten durch Fällung von eisenfreier Zinksulfatlösung mit Schwefelbaryum, wird unter dem Namen Lithopon oder Zinkolithweiß als Malerfarbe verwendet.

Eigenschaften. Das Baryumsulfat besitzt ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht (4,5). In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Auf letzterer Eigenschaft beruht der Nachweis von Baryumsalzen in saurer Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure, und umgekehrt der der Schwefelsäure mittels der Baryumsalze. Im frisch gefällten Zustande löst sich das Salz in konzentrierter Schwefelsäure bei 100°, wird jedoch auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Die Lösungen der kohlensauren Alkalien zersetzen das Baryumsulfat selbst beim Kochen nur unvollständig; sie sind ganz ohne Einwirkung bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien — Unterschied von Strontium- und Calciumsulfat. Ammoniumcarbonat bewirkt keine Veränderung. Leicht und vollständig wird das Baryumsulfat durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats in Baryumcarbonat verwandelt. Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff führen es in der Glühhitze in Schwefelbaryum über. Obige Eigenschaften ermöglichen die leichte Erkennung des Baryumsulfats (s. auch S. 704).

Das Strontiumsulfat: $SrSO^4$, kommt als Cölestin (benannt nach der häufig himmelblauen Farbe) in der Natur in durchsichtigen, rhombischen Säulen oder in faserigen Massen vom spezif. Gew. 3,89 vor. Es wird aus Strontiumsalzen durch verdünnte Schwefelsäure oder durch lösliche schwefelsaure Salze gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist es etwas löslich. 1 Tl. $SrSO^4$ bedarf 6895 Tle. kalten und 9638 Tle. kochenden Wassers zur Lösung. Eine solche Lösung dient als Reagens auf Baryum. Durch kohlensaure Alkalien wird das Strontiumsulfat schon in der Kälte in kohlensaures Salz verwandelt. Dieselbe Veränderung wird durch Kochen mit einer Lösung aus 2 Tln. Kaliumsulfat und 1 Tl. Kaliumcarbonat bewirkt: Unterschied von Baryumsulfat.

Nachweis des Schwerspats in Nahrungs- und Genußmitteln usw. Das Baryumsulfat findet wegen seines hohen spezifischen Gewichtes bisweilen Verwendung zum Beschweren von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie von anderen, im alltäglichen Gebrauch befindlichen Gegenständen. Der Nachweis hiervon ist leicht in der bereits oben angedeuteten Weise zu führen, nachdem man die einhüllende organische Substanz zerstört hat. Letzteres kann je nach der Natur derselben in verschiedener Weise geschehen. Entweder man äschert die entsprechende Substanz durch Verbrennen und Glühen in einem Tiegel ein, oder man erhitzt sie mit Salpetersäure von 1,4 spezif. Gew. im Wasserbade, oder man rührt sie in wohl zerkleinertem Zustande mit Salzsäure und Wasser zu gleichen Teilen zu einem dünnen, homogenen Brei an, erwärmt das Gemisch im Wasserbade und fügt Kaliumchloratlösung in kleinen Mengen zu, bis die Flüssigkeit annähernd klar geworden ist. In ersterem Falle ist das Baryumsulfat in der Asche enthalten, in letzterem Falle setzt es sich als ein schwerer, weißer Niederschlag zu Boden, welcher auf einem Filter zu sammeln und auszuwaschen ist. Die weitere Kennzeichnung geschieht, ev. nach dem Trocknen, durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge schwefelsäure- und wasserfreien Natriumcarbonats. Die Schmelze werde hierauf mit Wasser vollständig aufgeweicht, das ausgeschiedene Baryumcarbonat gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und in verdünnter Essigsäure gelöst. Das Filtrat vom Baryumcarbonat ist nach dem Übersättigen mit Salzsäure mit Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure, die Lösung des Baryumcarbonats in Essigsäure mit verdünnter Schwefelsäure und mit Kaliumdichromatlösung auf Baryum zu prüfen.

Prüfung von Mehl auf beigemengtes Calciumsulfat, Baryumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Sand usw. (Kunstmehl.)

a) Eine Messerspitze voll des zu prüfenden Mehles werde in einem trockenen Reagenzglase mit 5 ccm Chloroform angeschüttelt und zum Absetzen beiseite gestellt. Baryumsulfat usw. würden sich am Boden absetzen, wogegen reines Mehl nur an der Oberfläche des Chloroforms schwimmt.

b) 10 g des getrockneten Mehles hinterlassen nach dem Einäschern und Glühen in einem dünnen Schälchen von Platin oder Nickel, nachdem alle Kohle verschwunden ist, wenig mehr als 0,1 g (1 Proz.) Asche.

c) 2 g Mehl werden mit 20 g Wasser in einem kleinen Becherglase zu einem gleichmäßigen Brei angerührt und dann nach und nach unter Umrühren mit dem gleichen Volumen (also 20 ccm) konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Je nachdem die Schwefelsäure rascher oder langsamer zugegossen wird, tritt größere oder geringere Erwärmung der Flüssigkeit ein; in allen Fällen löst sich das reine Mehl vollständig, oder doch so weit auf, daß sich kein Bodensatz im Gefäße bildet, während Gips, Schwerspat, Sand

sich am Boden nach einiger Zeit ansammeln und so leicht erkannt werden können. Bei dem Vorhandensein von Calciumcarbonat schäumt die Flüssigkeit stark auf, sobald man Säure zugießt; der entstehende Gips scheidet sich nach und nach ebenfalls am Boden ab. Ebenso liefert auch Calciumphosphat (Knochenmehl) Calciumsulfat. 2 Proz. zugesetzter Mineralstoffe können auf diese Weise noch mit Sicherheit im Mehl erkannt werden. (J. Neßler.)

d) Nach H. Vohl. 10 g des fraglichen Mehles werden mit 20 g schwefelsäurefreien Kalisalpeters gemischt, ein Teelöffel voll davon in eine geräumige Silberschale oder in eine Schale von dünnem Eisenblech eingetragen und das Gemisch mittels eines glühenden Eisendrahtes zum Verpuffen gebracht. Nach der Verpuffung setzt man eine neue Portion des Gemisches zu und fährt so weiter fort, bis die ganze Mischung verpufft ist. Es resultiert auf diese Weise eine Schmelze, welche keine Spur von Kohle enthält und nach dem Erkalten eine schwach gelblichgrüne Färbung — von einer Spur Mangan herrührend — besitzt. Diese Schmelze löst sich bei reinem Mehl fast vollständig in destilliertem Wasser, nur einige Flocken bleiben ungelöst und trüben schwach die Flüssigkeit. Im allgemeinen wird eine derartige Prüfung schon ausreichend sein, um sich von der Reinheit des zu prüfenden Mehles zu überzeugen. Sollte ein beträchtliches Quantum der Schmelze ungelöst bleiben und man wollte sich über die Natur des Ungelösten (*A*) orientieren, so verfahre man weiter in folgender Weise: Die filtrierte, wässerige Lösung (*B*) der Schmelze zeigt bei reinem Weizen- oder Roggenmehl, nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure, niemals eine Trübung. Findet anfänglich bei der Neutralisation eine derartige Ausscheidung statt, welche von dem Überschuß der Säure wieder gelöst wird, so deutet dies auf eine Verunreinigung mit Sand oder einem Silicat. In diesem Falle kann dann die Kieselsäure durch Eindampfen der stark salzsauren Lösung zur Trockne usw. (s. S. 503) abgeschieden und weiter als solche erkannt werden.

Setzt man zu der mit Salzsäure angesäuerten und nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit (*B*) einige Tropfen Chlorbaryumlösung, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehl anfänglich klar, erst nach einiger Zeit wird sie schwach opalisierend getrübt, da der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche von reinem Weizen- und Roggenmehl nur ein äußerst geringer ist. Eine starke Trübung oder Fällung weist auf schwefelsaure alkalische Erden hin.

Ein weiterer Teil der mit Salzsäure angesäuerten Lösung (*B*) der Schmelze erleide durch Übersättigung mit Ammoniak keine Trübung. Eine solche würde auf einen Gehalt an Tonerdeverbindungen hindeuten.

Der aus der Lösung der Schmelze abfiltrierte, gut ausgewaschene Niederschlag (*A*) löse sich vollständig in Salzsäure. Gibt diese salzsaure Lösung auf Zusatz von Gipswasser einen Niederschlag, so deutet dieses auf das Vorhandensein von Schwerspat in dem zu prüfenden Mehl hin. Sollte auf diese Weise die Anwesenheit von Baryum konstatiert worden sein, so ist letzteres, behufs weiterer Prüfung der Lösung auf Calcium, zunächst mit verdünnter Schwefelsäure vollständig auszufällen, die Flüssigkeit alsdann mit Ammoniak alkalisch zu machen, die hierdurch ausgeschiedenen wenigen bräunlichen, aus Phosphaten bestehenden Flocken abzufiltrieren und schließlich die Lösung mit Ammoniumoxalat zu versetzen. Entsteht hierdurch eine weiße Fällung, so enthielt das Mehl eine Zumischung eines Kalksalzes (Gips oder Calciumcarbonat).

Eine Verunreinigung eines Mehles bis zu 1 Proz. kann wohl als eine zufällige angesehen werden.

Zum Nachweis der giftigen, wasser-, bzw. säurelöslichen Baryumsalze in forensischen Fällen zerstöre man zunächst das zerkleinerte Unter-

suchungsmaterial möglichst mit Salzsäure und Kaliumchlorat (s. S. 396) und scheide dann aus dem Filtrat das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure ab. Nach dem Absetzen ist hierauf die Ausscheidung zu sammeln, auszuwaschen und weiter als Baryumsulfat, wie oben (S. 704) angegeben, zu kennzeichnen.

Salpetersaure Salze, Nitrate.

Die salpetersauren Salze der alkalischen Erdmetalle werden erhalten durch Auflösen der kohlensauren Verbindungen oder der Schwefelverbindungen derselben in Salpetersäure und Eindampfen der so erhaltenen Lösungen:

$$\overset{II}{M}CO^3 + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O$$

$$\overset{II}{M}S + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + H^2S$$

$$\overset{II}{M} = Ca, Ba, Sr.$$

Sie zerfallen in wässeriger Lösung in die Ionen M'' und $[NO^3]'$, $[NO^3]'$.

Calciumnitrat: $Ca(NO^3)^2$ (C. A. Baldewein, 1674). Das Calciumnitrat findet sich in der Ackererde. Es bildet sich, unter Mitwirkung von Bakterien, leicht, wenn kalkhaltige Substanzen der Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt sind, so z. B. in den Salpeterplantagen, in Viehställen, wo es zuweilen auswittert, daher auch als Erd- oder Mauersalpeter (s. S. 686) bezeichnet. Wasserfrei bildet das Calciumnitrat eine weiße, zerfließliche Masse, welche auch in Alkohol löslich ist. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in monoklinen Kristallen mit 4 Mol. Wasser aus: $Ca(NO^3)^2 + 4H^2O$.

Spezif. Gew. bei 17,5° C:	1,045	1,086	1,174	1,222	1,272	1,385
Proz. $Ca(NO^3)^2$ (B. Franz):	5	10	20	25	30	40

Baryumnitrat: $Ba(NO^3)^2$ (Pelletier, 1791). Das Baryumnitrat wird technisch durch Zusammenbringen von heiß gesättigten Lösungen von Chlorbaryum und Natriumnitrat, wobei es sich als kristallinisches Pulver ausscheidet, gewonnen. Nach dem Abtropfen wird dasselbe durch Umkristallisieren aus heißem Wasser weiter gereinigt. Das Baryumnitrat kristallisiert in luftbeständigen, farblosen, glänzenden, wasserfreien Oktaedern, welche löslich in 12 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 3 Tln. Wasser von 100°, unlöslich dagegen in Alkohol sind. Auch in Salpetersäure ist das Baryumnitrat fast unlöslich, daher wird das Salz aus konzentrierter wässeriger Lösung, sowie auch aus Chlorbaryumlösung durch starke Salpetersäure gefällt. Das Baryumnitrat findet zu analytischen Zwecken — Fällungen von Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung —, sowie namentlich zur Herstellung von Grünfeuer Verwendung (58 Tle. Baryumnitrat, 13 Tle. gewaschenen Schwefels, 6 Tle. Kaliumchlorat, 2 Tle. Kohle; oder 66,5 Tle. Baryumnitrat, 15,5 Tle. gewaschenen Schwefels, 15,5 Tle. Kaliumchlorat, 2,5 Tle. Schwefelantimon):

Spezif. Gew. bei 19,5° C:	1,042	1,050	1,060	1,069	1,078	1,087
Proz. $Ba(NO^3)^2$ (Kremers):	5	6	7	8	9	10

Strontiumnitrat: $Sr(NO^3)^2$ (Pelletier, 1791), scheidet sich aus warmen, konzentrierten Lösungen in wasserfreien, luftbeständigen Oktaedern ab. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert es in leicht verwitternden, 4 Mol. Wasser enthaltenden monoklinen Prismen oder Blättchen. In Wasser ist es leicht löslich; fast unlöslich dagegen in Alkohol und starker Salpetersäure. Das Strontiumnitrat dient zur Herstellung von Rotfeuer: 64,5 Tle. getrockneten Strontiumnitrats, 16 Tle. gewaschener Schwefelblumen, 10 Tle.

Kaliumchlorat, 6,5 Tle. Schwefelantimon, 3 Tle. Kohle; oder 66,5 Tle. Strontiumnitrat, 20 Tle. gewaschenen Schwefels, 10 Tle. Kaliumchlorat, 3,5 Tle. Kohle. Geruchlos abbrennende Rotfeuermischungen sind: 1. 9 Tle. trockenen Strontiumnitrats, 2 Tle. gepulverten Schellacks, beide zusammengeschmolzen und von neuem gepulvert, oder 20 Tle. trockenen Strontiumnitrats, 5 Tle. gepulverten Schellacks, 4 Tle. Kaliumchlorat.

Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

Calciumnitrit: $Ca(NO^2)^2 + H^2O$, bildet zerfließliche Prismen; Baryumnitrit: $Ba(NO^2)^2 + H^2O$, luftbeständige hexagonale Pyramiden; Strontiumnitrit: $Sr(NO^2)^2 + H^2O$, zerfließliche Nadeln. Diese Nitrite entstehen beim Erhitzen der wässerigen Nitratlösungen mit überschüssigem, schwammigem Blei (erhalten durch Fällung von Bleiacetatlösung mit metallischem Zink: Bleibaum). Die von dem gebildeten Bleioxyd abgegossenen Lösungen sind mit Schwefelwasserstoff von Blei zu befreien, bei mäßiger Wärme einzudampfen und ist der allmählich erstarrende Rückstand nötigenfalls aus Alkohol von 80 Proz. umzukristallisieren (W. Zorn).

Unterphosphorige Salze, Hypophosphite.

Die unterphosphorigsauren Salze der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}(H^2PO^2)^2$, werden neben Phosphorwasserstoff gebildet beim Erwärmen von Phosphor mit Wasser und den betreffenden Hydroxyden.

Calciumhypophosphit: $Ca(H^2PO^2)^2$.

Syn.: *Calcium hypophosphorosum*, *Calcaria hypophosphorosa*, unterphosphorigsaures Calcium.

Darstellung. Behufs Darstellung des Calciumhypophosphits bereite man sich zunächst fein verteilten Phosphor, indem man ein Gemisch aus 1 Tl. Phosphor, 2 Tln. Glaspulver und 5 Tln. Wasser in einer starkwandigen Flasche bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt und dann dasselbe nach dem Verschließen der Flasche bis zum vollständigen Erkalten schüttelt. 1 Tl. derartig fein verteilter Phosphor werde mit 2 Tln. gebrannten Marmors, den man zuvor mit wenig Wasser (1 Tl.) gelöscht und dann mit mehr Wasser zu einem dünnen Brei angerührt hat, in einer tiefen Porzellanschale übergossen und das Ganze alsdann unter häufigem Umrühren und Ergänzen des verdampfenden Wassers auf 30 bis 40° so lange an einem gut ventilierten Orte erwärmt, als noch eine Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas: PH^3, stattfindet (Engelhardt):

$$3\,Ca(OH)^2 + 8\,P + 6\,H^2O = 3\,Ca(H^2PO^2)^2 + 2\,PH^3.$$

Man kann das Gemisch von Phosphor, Calciumhydroxyd und Wasser auch in einer Retorte oder in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben bis zum Kochen erhitzen, jedoch wird hierdurch die Ausbeute an Calciumhypophosphit sehr vermindert, indem hierbei viel Calciumphosphat gebildet wird. Hat die Entwickelung von Phosphorwasserstoff aufgehört, so verdünne man die Masse mit Wasser, filtriere die Lösung von dem Ungelösten ab und befreie dieselbe von gelöstem Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid bei mäßiger Wärme. Die nach nochmaliger Filtration schließlich erhaltene klare Salzlösung lasse man anfänglich bei mäßiger Wärme, schließlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure zur Kristallisation verdunsten (Rose).

Auch durch Fällung mit Alkohol kann das Calciumhypophosphit aus der genügend konzentrierten wässerigen Lösung erhalten werden.

Eigenschaften. Das Calciumhypophosphit bildet kleine, durchsichtige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 6 Tln. kalten Wassers zu einer etwas bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Warmes Wasser löst nicht viel mehr als kaltes; in Alkohol ist das Salz unlöslich. Durch Erhitzen erleidet das Salz eine Zersetzung, indem Calciumphosphat und Phosphorwasserstoff gebildet werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich durch das Äußere (es sei von weißer Farbe, von kristallinischer Beschaffenheit und vollkommen trocken) und die vollständige Löslichkeit in Wasser (1 : 6). In einem eisernen Löffel erhitzt, entwickele es entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Zur Bestimmung des Gehaltes an $Ca(H^2PO^2)^2$ wäge man etwa 0,6 g einer Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Menge in einen 200 ccm-Kolben, löse in Wasser und fülle die Lösung mit Wasser zu 200 ccm auf. Von dieser Lösung bringe man 25 ccm in eine etwa 200 ccm fassende Glasstöpselflasche, füge 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und lasse das Gemisch 12 bis 15 Stunden verschlossen im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Mischung wird hierauf portionsweise derartig mit Natriumbicarbonat versetzt, daß nach beendeter CO^2-Entwickelung noch etwa 0,5 g $NaHCO^3$ zugefügt werden. Nach weiterem zweistündigen Stehen wird das nicht gebundene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung als Indikator) zurücktitriert. Nach der Gleichung:

$$\underset{(170,1)}{Ca(H^2PO^2)^2} + \underset{(1016)}{8\,J} + 4\,H^2O = Ca(H^2PO^4)^2 + 8\,HJ$$

entspricht jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (1 ccm = 0,0127 g J), welches unter obigen Bedingungen gebunden wurde (50 — die zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung) 0,002126 g $Ca(H^2PO^4)^2$ (E. Rupp).

Die Bestimmung des Natriumhypophosphits ist in gleicher Weise auszuführen; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,00265 g [$NaH^2PO^2 + H^2O$].

Das Baryumhypophosphit: $Ba(H^2PO^2)^2 + H^2O$, bildet nadelförmige, das Strontiumhypophosphit: $Sr(H^2PO^2)^2$, blätterige Kristalle.

Phosphorsaure Salze, Phosphate.

Die Ortho- oder gewöhnliche, dreibasische Phosphorsäure: H^3PO^4, liefert mit den alkalischen Erdmetallen drei Reihen von Salzen (siehe S. 366), je nachdem in 2 Mol. Phosphorsäure 2, 4 oder 6 At. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 At. der zweiwertigen Elemente Calcium, Baryum, Strontium ersetzt sind ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr):

$\overset{II}{M}{}^3 \begin{cases} PO^4 \\ PO^4 \end{cases}$	$\begin{matrix} \overset{II}{M}{}^2 \\ H^2 \end{matrix} \begin{cases} PO^4 \\ PO^4 \end{cases}$	$\begin{matrix} \overset{II}{M} \\ H^4 \end{matrix} \begin{cases} PO^4 \\ PO^4 \end{cases}$
dreibasisches Salz	zweibasisches Salz	einbasisches Salz.

Von diesen Phosphaten sind die dreibasischen in Wasser fast unlöslich, die zweibasischen darin wenig, die einbasischen dagegen leicht löslich, und zwar infolge hydrolytischer Spaltung mit stark saurer Reaktion.

Neutrales oder dreibasisches Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$.

Molekulargewicht: 310,3 *(307,98 H = 1).*
(In 100 Tln., CaO: 54,24, P^2O^5: 45,76.)

Geschichtliches. Im unreinen Zustande: gebrannte Knochen, gebranntes Elfenbein, gebranntes Hirschhorn, *Album graecum* s. *Magnesia animalis* (Exkremente des Hundes), fand das dreibasische Calciumphosphat bereits in der alten Pharmazie Verwendung. 1769 bis 1771 erkannten Gahn und Scheele dasselbe als den Hauptbestandteil der Knochenasche. Die reinen, künstlich dargestellten Calciumphosphate sind etwa seit 1820 im arzneilichen Gebrauch.

Vorkommen. Das neutrale Calciumphosphat kommt in der Natur in großer Verbreitung und teilweise auch in beträchtlichen Quantitäten vor, da es sich sowohl im Mineralreiche, als auch im Tier- und Pflanzenreiche findet. Als Phosphorit oder Osteolith kommt das neutrale Calciumphosphat in großen Lagern bei Limburg an der Lahn, bei Amberg in Bayern, ferner in der Provinz Estremadura in Spanien, im Departement Tarn et Garonne und Lot in Frankreich, in Belgien, England, Norwegen, Rußland, Süd-Karolina, Kanada, Florida usw. vor; als Sombrerit findet es sich auf der Insel Sombrero (Antillen). In Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium bildet es den in hexagonalen Kristallen vorkommenden Apatit: $3[Ca^3(PO^4)^2] + (CaClF)$. In kleinerer Menge macht das neutrale Calciumphosphat einen wichtigen Bestandteil der Ackererde aus, indem es von hier aus in die Pflanzen und aus diesen in den Organismus der Tiere gelangt. Die Aufnahme des an und für sich in Wasser unlöslichen neutralen Calciumphosphats durch die Pflanzen wird ermöglicht durch die in dem Boden befindliche Kohlensäure, unter gleichzeitiger Mitwirkung der ebenfalls darin stets vorhandenen löslichen anorganischen Salze und organischen Stoffe, welche vereint die Fähigkeit besitzen, diese unlösliche Verbindung teilweise in Lösung überzuführen. Das neutrale Calciumphosphat bildet ferner den Hauptbestandteil der Knochen, deren Asche neben kleineren Mengen von Calciumcarbonat und Fluorcalcium im wesentlichen daraus besteht (s. S. 344). Dasselbe gilt von den Zähnen, den Fischschuppen, dem Hirschhorn usw. Auch die Milch, das Blut, das Fleisch, sowie die Exkremente der Tiere, besonders der fleischfressenden, enthalten reichliche Mengen davon, daher das Vorkommen von neutralem Calciumphosphat im Guano (verwitterte Exkremente von Vögeln) und in den Koprolithen (versteinerte Exkremente).

Darstellung. Das dreibasische Calciumphosphat wird erzeugt durch Fällung einer Lösung von Dreibasisch-Natriumphosphat: $Na^3PO^4 + 12H^2O$, mit Chlorcalcium, oder einfacher durch Eingießen einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium: $CaCl^2$ (1 : 5), in die Lösung einer äquivalenten Menge von Zweibasisch-Natriumphosphat: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ (1 : 5), welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht ist. Der entstehende Niederschlag ist nach dem Absetzen zunächst wiederholt mit gewöhnlichem Wasser durch Dekantieren kalt auszuwaschen, alsdann abzufiltrieren und mit kaltem oder lauwarmem destillierten Wasser noch so lange

...schen, bis in dem Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, ...rlösung keine Chlorverbindungen mehr nachzuweisen sind. Die auf ...se gewonnene Verbindung ist schließlich bei mäßiger Wärme zu ... (Warington, Berzelius):

$$3\,CaCl^2 + 2\,Na^3PO^4 = Ca^3(PO^4)^2 + 6\,NaCl$$

$$3\,CaCl^2 + 2(Na^2HPO^4 + 12H^2O) + 2\,NH^4.OH = Ca^3(PO^4)^2$$
$$(333{,}3) \qquad (716) \qquad (310{,}3)$$
$$+ 2\,NH^4Cl + 4\,NaCl + 26\,H^2O.$$

...a das nach obigen Angaben erhaltene Calciumphosphat, trotz ...ltigen Auswaschens, leicht noch sehr kleine Mengen von Chlor-...ndungen enthält, so ist es unter Umständen zweckmäßig, dasselbe ...tsprechender Weise aus Calciumnitrat darzustellen.

Eigenschaften. Das Dreibasisch-Calciumphosphat bildet, in ...ehender Weise bereitet, ein weißes, amorphes, in Wasser nabezu ...liches Pulver. Wasser, welches freie Kohlensäure oder Salze ent-... löst etwas mehr davon auf. In Salzsäure und in Salpetersäure ... leicht löslich und wird es aus diesen Lösungen durch Ammoniak ...ändert wieder gefällt. Durch Kochen mit Wasser erleidet nament-...las frisch gefällte Dreibasisch-Calciumphosphat eine teilweise Zer-...ng in Basisch-Calciumphosphat und ein in Lösung gehendes, ...horsäurereicheres, sauer reagierendes Calciumphosphat. Das luft-...ne Dreibasisch-Calciumphosphat enthält etwa 10 Proz. Wasser, ...i schwachem Glühen entweichen. Übergießt man das Dreibasisch-Calciumphosphat mit neutraler Silbernitratlösung, so färbt sich dasselbe gelb von gebildetem Silberphosphat, gleichgültig, ob das Präparat zuvor geglüht war oder nicht.

Das früher im Gebrauch befindliche gebrannte Hirschhorn, *Cornu cervi ustum*, ebenso die Knochenasche, *Ossa usta praeparata*, oder *Calcium phosphoricum crudum*, enthalten im wesentlichen ebenfalls Dreibasisch-Calciumphosphat, neben kleinen Mengen von Basisch-Calciumphosphat, Dreibasisch-Magnesiumphosphat, Calciumcarbonat und Fluorcalcium (vgl. S. 344).

Vierbasisches Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2 + CaO$, bildet den wirksamen Bestandteil der als Düngemittel verwendeten Thomasschlacke (s. dort).

Zweibasisch-Calciumphosphat: $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4\,H^2O$ oder $CaHPO^4 + 2\,H^2O$.

Syn.: *Calcium phosphoricum offic. Pharm. germ., Ed. IV.*

Molekulargewicht: 344,2 = $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4\,H^2O$ (*341,7 H = 1*).

(In 100 Tln., CaO: 32,60, P^2O^5: 41,25, H^2O: 26,15.)

Dieses Salz findet sich in kleinen Kristallen als Brushit in einigen Guanolagern (Moore, Julien); auch in dem Holze von *Tectonia grandis* (Thoms), sowie in den Konkretionen des Störs im Kaspischen Meere, den sogenannten Belugensteinen (Wöhler), kommt dasselbe vor.

Künstlich wird das Zweibasisch-Calciumphosphat erhalten, wenn man eine Chlorcalciumlösung in die Lösung einer äquivalenten, mit Essigsäure (Baer) oder Phosphorsäure sauer gemachten Lösung von Zweibasisch-Natrium-

phosphat gießt und den entstandenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren durch Auswaschen vollständig von Chlornatrium befreit (s. unten).

Ohne Zusatz von Essigsäure wird ein Gemisch aus Zweibasisch- und Dreibasisch-Calciumphosphat gefällt.

Bringt man neutrale Chlorcalciumlösung: $CaCl^2$, mit einer Auflösung von Zweibasisch-Natriumphosphat: Na^2HPO^4, zusammen, so verschwindet die schwach alkalische Reaktion des letzteren Salzes, indem die Mischung stark saure Reaktion annimmt:

$$3\,CaCl^2 + 2\,Na^2HPO^4 = Ca^3(PO^4)^2 + 4\,NaCl + 2\,HCl.$$

Ein Teil des auf diese Weise gebildeten Dreibasisch-Calciumphosphats: $Ca^3(PO^4)^2$, wird bei längerem Stehen des Gemisches durch den gleichzeitig entstandenen Chlorwasserstoff in zweibasisches Salz übergeführt:

$$\underset{\text{Dreibasisch-Calciumphosphat}}{Ca^3(PO^4)^2} + 2\,HCl = CaCl^2 + \underset{\text{Zweibasisch-Calciumphosphat.}}{Ca^2H^2(PO^4)^2}$$

Darstellung. Die aus 100 Tln. Marmor bereitete, von Eisen und Magnesium befreite Chlorcalciumlösung (s. S. 677) werde mit 5 Tln. offizineller Phosphorsäure angesäuert und hierauf nach und nach, unter Umrühren, mit einer zuvor filtrierten, etwa 20 bis 25° C warmen Lösung von 310 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphat in 1500 Tln. Wasser versetzt. Hierauf rühre man die Mischung so lange um, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist, alsdann lasse man absetzen, wasche den Niederschlag zunächst durch Dekantieren mit gewöhnlichem Wasser aus, sammle ihn hierauf auf einem Filter oder Kolatorium und wasche ihn schließlich noch so lange mit destilliertem Wasser aus, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Nach vollständigem Abtropfen presse man den Niederschlag und trockne ihn bei gelinder Wärme:

$$\underset{\substack{\text{Chlorcalcium}\\(222{,}2)}}{2\,CaCl^2} + \underset{\substack{\text{Zweibas. Natriumphosphat}\\(716)}}{2\,(Na^2HPO^4 + 12\,H^2O)} = \underset{\substack{\text{Zweibas. Calciumphosphat}\\(344{,}2)}}{[Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4\,H^2O]} + \underset{\text{Chlornatrium}}{4\,NaCl} + 20\,H^2O.$$

Nach vorstehender Gleichung würde die aus 100 Tln. Calciumcarbonat gewonnene Chlorcalciummenge (111,1 Tle.) 358 Tle. Natriumphosphat zur Umsetzung erfordern. In praxi genügen jedoch 310 Tle. Natriumphosphat, da 100 Tle. Marmor nach den Angaben auf S. 677 nur etwa 100 Tle. $CaCl^2$ liefern.

Das Zweibasisch-Calciumphosphat bildet kleine, rhombische Tafeln von schwach saurer Reaktion. Durch anhaltendes Schütteln mit kaltem Wasser, schneller durch Einwirkung von kochendem Wasser, erleidet das Salz teilweise eine Zersetzung, indem ein calciumreicheres Phosphat zurückbleibt, während ein phosphorsäurereicheres in Lösung geht. In reinem Wasser ist das Zweibasisch-Calciumphosphat nur wenig löslich; etwas mehr wird es von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen. Auch die Anwesenheit anorganischer Salze erhöht die Löslichkeit desselben in Wasser. Besonders leicht wird es von Ammoniumcitratlösung aufgelöst (s. S. 373).

Bei 100° entweicht das Kristallwasser nur sehr langsam. Geglüht, geht das Zweibasisch-Calciumphosphat in Calciumpyrophosphat: $Ca^2P^2O^7$,

über; es färbt sich daher nur vor dem Glühen, nicht dagegen nach dem Glühen, beim Befeuchten mit Silbernitratlösung gelb:

$$[Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O] = Ca^2P^2O^7 + 5H^2O.$$

Da das offizinelle, nach obigen Angaben bereitete Zweibasisch-Calciumphosphat meist eine geringe Menge Dreibasisch-Calciumphosphat enthält, so wird dasselbe, selbst nach anhaltendem Glühen, durch Silbernitratlösung gewöhnlich noch schwach gelblich gefärbt.

Prüfung. Das offizinelle Zweibasisch-Calciumphosphat sei ein blendend weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen (kohlensaures Salz) vollständig klar löst. Die mit Hilfe von Salpetersäure aus etwa 0,5 g des Präparates bereitete Lösung (1:20) werde durch Silbernitratlösung nur sehr wenig getrübt: Chlorverbindungen, durch Baryumnitratlösung jedoch, selbst bei längerem Stehen, gar nicht verändert: schwefelsaures Salz. Mit Ammoniak im Überschuß und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, liefere jene salpetersaure Lösung des Calciumphosphats nur einen rein weißen Niederschlag; eine grünliche Färbung würde auf einen Gehalt an Eisen hinweisen.

Beim Glühen verliere das offizinelle Zweibasisch-Calciumphosphat 25 bis 26 Proz. (Wasser) an Gewicht.

Magnesiumverbindungen. Die verdünnte salpetersaure Lösung von etwa 1 g des zu prüfenden Calciumphosphats werde mit der Lösung von 1 g Oxalsäure oder der entsprechenden Menge eines löslichen Oxalats versetzt, hierauf mit Ammoniak alkalisch und unmittelbar darauf mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Alsdann lasse man die Mischung einige Stunden absetzen, filtriere schließlich den Niederschlag ab und mache das Filtrat mit Ammoniak alkalisch. Es trete auch nach mehrstündigem Stehen keine Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages: Ammonium-Magnesiumphosphat, ein.

Arsen. 1 g Calciumphosphat in 3 ccm Salzsäure gelöst und diese Lösung mit dem doppelten Volum Bettendorfschen Reagens (s. S. 515) versetzt, zeige nach einstündigem Stehen in der Kälte keine bräunliche Färbung.

Auch das sogenannte präzipitierte Calciumphosphat, welches als Düngemittel und als Futtermittel: Futterkalk, dient, besteht im wesentlichen aus fein verteiltem Zweibasisch-Calciumphosphat. Dasselbe wird dargestellt durch Lösen von Knochenasche, Thomasschlacken oder Phosphoriten in roher Salzsäure, annäherndes Neutralisieren dieser Lösung mit Kalkmilch, Auswaschen, Abpressen und Trocknen des Niederschlages. Phosphorsäurebestimmung s. S. 373 u. 374.

Einbasisch- oder saures Calciumphosphat: $CaH^4(PO^4)^2 + H^2O$.

Das saure Calciumphosphat bildet den Hauptbestandteil der als Düngemittel in großer Menge angewendeten sogenannten Superphosphate und des aufgeschlossenen Guanos.

Dasselbe wird für diese Zwecke, neben Calciumsulfat, durch Behandlung von naturellem, fein zerteiltem Dreibasisch-Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2$, mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure (Kammersäure) erzeugt — Aufschließen der natürlichen Phosphate (Liebig):

$$Ca^3(PO^4)^2 + 2H^2SO^4 = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaSO^4.$$

Im reinen Zustande wird das Einbasisch-Calciumphosphat durch Eindampfen einer Lösung des reinen dreibasischen oder zweibasischen Calcium

phosphats in Salpetersäure oder Phosphorsäure erhalten (Berzelius, Birnbaum).

Das Einbasisch-Calciumphosphat kristallisiert in farblosen Tafeln oder Blättchen, welche, mit wenig Wasser zusammengebracht, Zweibasisch-Calciumphosphat ausscheiden, in viel Wasser sich aber vollständig lösen. Kocht man die wässerige Lösung des Einbasisch-Calciumphosphats, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Zweibasisch-Calciumphosphat: $Ca^2H^2(PO^4)^2$, abscheidet und freie Phosphorsäure in Lösung geht. Bei 100° verliert das saure Calciumphosphat sein Kristallwasser; bei 200° zersetzt es sich in Wasser, Calciumpyrophosphat und Metaphosphorsäure; beim Glühen resultiert im wesentlichen Calciummetaphosphat.

Das Einbasisch-Calciumphosphat bildet, im Verein mit Natriumbicarbonat, einen Bestandteil einiger Backpulver, z. B. des Horsfordschen.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten und Phosphaten s. S. 370 u. f.

Als Doppelsuperphosphate bezeichnet man Superphosphate mit einem Gehalt von 40 und mehr Proz. P^2O^5. Dieselben werden derartig hergestellt, daß man zunächst aus Lahnphosphoriten rohe Phosphorsäure bereitet (s. S. 361) und mit dieser fein gemahlene belgische Phosphorite durch Digestion in saures Calciumphosphat überführt. Der eingedampften Masse wird dann häufig ein Teil des bei der Phosphorsäuredarstellung gewonnenen Calciumsulfats (Superphosphatgips) zugefügt.

Die Phosphate des Baryums und Strontiums: $Ba^3(PO^4)^2$, $Ba^2H^2(PO^4)^2$, $BaH^4(PO^4)^2$; $Sr^3(PO^4)^2$, $Sr^2H^2(PO^4)^2$, $SrH^4(PO^4)^2$, gleichen denen des Calciums in der Darstellungsweise und in den Eigenschaften.

Pyro- und Metaphosphate.

Die Pyro und Metaphosphate der alkalischen Erdmetalle entstehen als weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge durch Wechselwirkung der Chlorverbindungen derselben mit Natriumpyrophosphat, bezüglich Metaphosphat, sowie als weiße Masse beim Glühen der entsprechenden zweibasischen, bezüglich der einbasischen Phosphate. Calciumpyrophosphat: $Ca^2P^2O^7 + 4H^2O$, scheidet sich in kristallinischen Krusten aus, wenn eine Lösung desselben in wässeriger, schwefliger Säure freiwillig verdunstet (Schwarzenberg).

Arsenigsaure Salze, Arsenite.

Die Arsenite der alkalischen Erdmetalle wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach der Bereitungsweise. Sie entstehen als weiße, in Wasser schwer oder fast unlösliche Niederschläge beim Übersättigen von wässeriger arseniger Säurelösung mit Kalk-, Baryt- oder Strontianwasser, sowie beim Vermischen von ammoniakalischer, arseniger Säurelösung mit der Lösung der betreffenden Chlormetalle.

Calciumorthoarsenit: $Ca^3(AsO^3)^2$, scheidet sich als weißes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver aus beim Zusatz von Kalkwasser zu einer heißen, wässerigen Lösung von Arsenigsäureanhydrid bis zur schwach alkalischen Reaktion. Calciummetarsenit: $Ca(AsO^2)^2$, wird als ein weißes, amorphes, leicht Kohlensäure anziehendes Pulver erhalten beim Fällen einer heißen Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Ammoniak (Stavenhagen).

Arsensaure Salze, Arsenate.

Die Arsenate der alkalischen Erdmetalle entsprechen in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihrer Darstellungsweise im wesent-

lichen den Phosphaten. Das Zweibasisch-Calciumarsenat findet sich als Pharmakolith: $CaHAsO^4 + 2^1/_2 H^2O$ ($+ 2H^2O$), und als Haidingerit: $CaHAsO^4 + H^2O$, in der Natur.

Borsaure Salze, Borate.

Die konzentrierten Lösungen der alkalischen Erdmetallsalze werden durch Boraxlösung gefällt. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist jedoch je nach der Konzentration der Lösungen und der obwaltenden Temperatur eine sehr verschiedene. Calciumborat kommt als Borocalcit: $CaB^4O^7 + 4H^2O$, und als Boronatrocalcit: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$ ($+ 16H^2O$), in Süd-Amerika, in der Nähe von Iquique, vor.

Kohlensaure Salze, Carbonate.

$CaCO^3$	$BaCO^3$	$SrCO^3$
Calciumcarbonat	Baryumcarbonat	Strontiumcarbonat.

Die Carbonate der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}CO^3$ ($\overset{II}{M} = Ca, Ba, Sr$), werden als in Wasser unlösliche Niederschläge durch Fällung der entsprechenden wasserlöslichen Verbindungen mit einem Alkalicarbonat erhalten:

$$\overset{II}{M}Cl^2 + K^2CO^3 = \overset{II}{M}CO^3 + 2KCl.$$

Trockenes Kohlensäureanhydrid führt die wasserfreien Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle nicht in Carbonate über, wohl aber feuchtes Kohlensäuregas.

Calciumcarbonat: $CaCO^3$.

Molekulargewicht: 100,1 (*99,35 H = 1*).

(In 100 Tln., Ca: 40,06, C: 11,99, O: 47,95 oder CaO: 56,04, CO^2: 43,96.)

Syn.: *Calcaria carbonica praecipitata, Calcium carbonicum*, kohlensaurer Kalk, kohlensaures Calcium.

Geschichtliches. Obschon das Calciumcarbonat in Gestalt des Kalksteins usw. bereits im Altertume bekannt war, ist dessen Zusammensetzung erst 1755 durch Black ermittelt. Werner unterschied 1788 Kalkspat und Aragonit, deren gleiche Zusammensetzung Klaproth 1788 feststellte. Mitscherlich erklärte 1824 beide Formen für dimorph; die Bedingungen ihrer Entstehung ermittelte G. Rose 1839.

Vorkommen. Das Calciumcarbonat findet sich in der Natur in sehr großer Verbreitung, und zwar kommt es in verschiedener Form und in verschiedenem Grade der Reinheit vor. Im kristallisierten Zustande ist dasselbe dimorph, indem es als Kalkspat im hexagonalen System — meist in Rhomboedern — und als Aragonit, in Formen des rhombischen Systems — gewöhnlich in rhombischen Säulen — kristallisiert. Die durch ihre doppeltbrechenden Eigenschaften, sowie durch ihre Durchsichtigkeit und leichte Spaltbarkeit ausgezeichneten Kalkspatrhomboeder, welche sich in Island finden, bezeichnet man als isländischen Doppelspat.

Im körnig-kristallinischen Zustande führt das Calciumcarbonat den Namen **Marmor**, im amorphen, derben oder doch nur höchst undeutlich kristallinischen Zustande die Bezeichnung **Kalkstein**. Der Kalkstein ist in der Regel durch fremde Beimengungen verunreinigt und besitzt infolgedessen eine mehr oder minder graue Farbe. Er bildet ebenso wie der **Muschelkalk** (Kalkstein, der meist reich an versteinerten Muscheln ist) und die **Kreide**, welche fast ausschließlich aus den Schalen untergegangener kleiner Tierchen besteht, ganze Gebirgsmassen. Auch in der Ackererde, sowie in jedem natürlichen Wasser findet sich das Calciumcarbonat in größerer oder geringerer Menge. Von dem Wasser wird dasselbe durch die vorhandene freie Kohlensäure in Gestalt von saurem Calciumcarbonat, welches jedoch bisher im isolierten Zustande nicht bekannt ist, gelöst. Entweicht die Kohlensäure, so scheidet sich das Calciumcarbonat daraus wieder ab. Diesem Umstande verdanken die im wesentlichen aus Calciumcarbonat bestehenden Ablagerungen, wie der **Kalktuff**, die **Erbsensteine**, der **Tropfstein**, die **Stalaktiten**, die **Rogensteine** oder **Oolithenkalke**, die **Sprudelsteine** (die im wesentlichen aus Aragonit bestehen), der **Kalksinter** usw. ihren Ursprung.

Als **Mergel** bezeichnet man einen an Calciumcarbonat reichen Ton.

Im Pflanzenreich findet sich das Calciumcarbonat stets in der Asche der Pflanzen, meist gebildet durch die Zersetzung organischer Calciumsalze. In einigen Pflanzenarten findet es sich jedoch auch fertig gebildet, und zwar teils gelöst, teils als Inkrustation.

Auch im tierischen Organismus kommt das Calciumcarbonat in weiter Verbreitung vor, indem es einen Bestandteil der Knochen, sowie die Grundsubstanz der Schalen der Eier, der Muscheln, der Schnecken, der Infusorien, der Korallen usw., meist in der Form des Aragonits, ausmacht.

Darstellung. Künstlich erhält man das Calciumcarbonat, indem man die Auflösung von reinem Chlorcalcium (s. S. 677) mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat oder besser bei gewöhnlicher Temperatur mit einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung von Ammoniumcarbonat unter Umrühren bis zur alkalischen Reaktion, bzw. bis zur vollständigen Ausfällung versetzt. Zur Fällung der aus 100 Tln. Marmor bereiteten Chlorcalciumlösung (s. S. 677) werden etwa 80 Tle. offizinellen Ammoniumcarbonats, in stark mit Ammoniak versetzter Lösung, erforderlich sein. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht zunächst ein voluminöser Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat, welcher jedoch nach einiger Zeit dicht und kristallinisch wird, indem er in die Form des Kalkspats übergeht. Gießt man dagegen die Lösungen von Chlorcalcium und Natriumcarbonat kochend heiß zusammen, so scheidet sich das Calciumcarbonat in der Form des Aragonits ab. Letztere Form des Calciumcarbonats geht jedoch ebenfalls in die des Kalkspats über, wenn der Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt (G. Rose).

$CaCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$CaCO^3$	+	$2 NaCl$
(111,1)				(100,1)		
Chlorcalcium		Natriumcarbonat		Calciumcarbonat		Chlornatrium.

Der auf die eine oder die andere Weise, am geeignetsten in der Kälte erhaltene, allmählich körnig-kristallinisch gewordene Niederschlag wird nach dem Absetzen zunächst wiederholt durch Dekantieren mit gewöhnlichem Wasser und schließlich auf einem Filter oder Kolatorium noch so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat durch Silbernitratlösung keine Chlorreaktion mehr hervorgerufen wird. Alsdann ist der Niederschlag zu trocknen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete Calciumcarbonat bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop, je nach der Art seiner Bereitung, in Rhomboedern (Form des Kalkspats) oder in rhombischen Prismen (Form des Aragonits) erscheint. Der Kalkspat hat ein spezif. Gew. von 2,71, der Aragonit von 2,94, das amorphe Calciumcarbonat von 2,716. Auch die Härte des Kalkspats ist eine geringere als die des Aragonits. Bei schwachem Erhitzen trübt sich der Aragonit, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu einem Pulver, welches aus kleinen Kalkspatrhomboedern besteht. Wird fein gepulverter Aragonit mit verdünnter Kobaltnitratlösung einige Minuten gekocht, so entsteht ein lilaroter Niederschlag von Basisch-Kobaltcarbonat, wogegen Kalkspat weiß bleibt oder sich höchstens etwas gelblich färbt (W. Meigen). Dieses Verhalten findet vielleicht darin eine Erklärung, daß der Aragonit in Wasser leichter löslich und daher reaktionsfähiger ist als der Kalkspat.

Geglüht, zerfällt das Calciumcarbonat in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd (s. S. 683). In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nahezu unlöslich (nach Schloesing 0,013:1000), löslicher ist es in Wasser, welches freie Kohlensäure (s. S. 715) oder Ammoniaksalze gelöst enthält. Leicht löslich ist dasselbe, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure usw.

Gegen empfindliche Lackmuslösung und gegen Phenolphtaleïnlösung reagiert Calciumcarbonat schwach alkalisch. Mit Silbernitratlösung durchfeuchtet, nimmt es allmählich eine blaßgelbe Färbung an, infolge der Bildung von Silbercarbonat. Aus den Lösungen der Ferri- und Chromisalze, sowie aus denen des Quecksilbers mit Oxysäuren (dagegen nicht aus Quecksilberchlorid und -cyanid) scheidet Calciumcarbonat die betreffenden Hydroxyde, bezüglich Oxyde aus.

Außer dem wasserfreien Calciumcarbonat: $CaCO^3$, ist noch eine wasserhaltige Verbindung von der Zusammensetzung: $CaCO^3 + 5H^2O$, bekannt. Letztere entsteht in spitzen Rhomboedern, wenn Kalkwasser längere Zeit an der Luft steht oder wenn Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser oder in eine Lösung von Zuckerkalk (siehe II. organ. Teil) eingeleitet wird. Diese Verbindung: $CaCO^3 + 5H^2O$, ist nur wenig beständig, indem sie schon über 19° Wasser verliert, infolgedessen undurchsichtig wird und zu einem weißen Pulver zerfällt.

Prüfung. Das reine Calciumcarbonat sei ein blendend weißes, in verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vollständig klar lösliches Pulver. 1 bis 2 g desselben einige Zeit mit Wasser (20fache Menge) geschüttelt, müssen ein gegen Lackmuspapier neutral reagierendes Filtrat geben,

welches weder nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung eine Trübung erleidet: Chlorverbindungen —, noch auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryumlösung, selbst nach längerer Zeit, irgendwie getrübt wird: schwefelsaures Salz. Ein anderer Teil dieses wässerigen Auszuges liefere nach dem Verdampfen auf einem Uhrglase nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

Das bei dem Ausschütteln mit Wasser zurückgebliebene Calciumcarbonat werde sodann in Salzsäure gelöst. Die so gewonnene Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion in einer Probe dieser Lösung, auch bei längerem Stehen in einem gut verschlossenen Glase, eine Trübung: Magnesiumverbindungen, Calciumphosphat. Auch werde die salzsaure Lösung des Calciumcarbonats durch Ammoniakflüssigkeit, welche im Überschuß zugefügt ist, nicht getrübt: Calciumphosphat. Ein Zusatz von Schlämmkreide, *Conchae praeparatae* oder *Cornu cervi ustum*, wird sich durch die letzten beiden Reaktionen erkennen lassen.

Um Calciumphosphat direkt nachzuweisen, löse man etwa 1 g des zu prüfenden Calciumcarbonats in Salpetersäure, füge Ammoniummolybdatlösung (s. S. 368) im Überschuß zu und lasse die Mischung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen: Gelbfärbung, bezüglich Abscheidung eines gelben, kristallinischen Niederschlages.

Zum Nachweis von Magnesiumcarbonat schüttele man etwa 1 g des zu prüfenden Calciumcarbonats einige Minuten lang mit einem Gemisch aus 20 ccm Chlorammoniumlösung (1 : 10) und 1 ccm Salmiakgeist. In dem Filtrat weise man alsdann das in Lösung gegangene Chlormagnesium durch Natriumphosphatlösung nach: die Mischung bleibe auch nach längerem Stehen klar.

Die arzneilich angewendeten präparierten Austernschalen, *Conchae praeparatae*, bestehen zu 96 bis 98 Proz. aus Calciumcarbonat, außerdem enthalten sie noch kleine Mengen von Phosphorsäure und Kieselsäure, gebunden an Calcium und Magnesium, sowie stickstoffhaltige, in verdünnten Säuren unlösliche, organische Substanz. Die Austernschalen werden vor ihrer Verwendung zu arzneilichen Zwecken durch Auskochen mit Wasser und Abbürsten zunächst von Unreinigkeiten befreit und dann durch Zerreiben und Schlämmen in ein feines Pulver verwandelt. Unter dem Mikroskop erscheint das Pulver in Gestalt von perlmutterglänzenden, unregelmäßigen Flittern.

Auch die Krebssteine, *Lapides cancrorum*, die Knochenschuppe von *Sepia officinalis*: *Os sepiae*, die Korallen, *Corallia rubra et alba*, die Konkretionen des Badeschwammes, *Lapides spongiarum*, bestehen im wesentlichen aus Calciumcarbonat.

Anwendung. Das natürlich vorkommende Calciumcarbonat findet eine ausgedehnte technische Verwendung: als Kalkspat zu optischen Zwecken; als Marmor zu Bildhauerarbeiten; als Kalkstein zu Bausteinen, zur Darstellung von Ätzkalk, Soda, Glas usw. als Zuschlag für metallurgische Prozesse; als Kreide zum Schreiben, als Farbe usw.

Baryumcarbonat: $BaCO^3$. Das in der Natur als Witherit vorkommende Salz bildet glänzende, rhombische, mit dem Aragonit isomorphe Kristalle vom spezif. Gew. 4,3, das durch Fällung, ähnlich dem Calciumcarbonat, bereitete Baryumcarbonat ein weißes Pulver. In Wasser ist es fast unlöslich (nach Fresenius 1:14000), etwas löslich ist es in kohlensäurehaltigem Wasser. Bei starker Rotglut verliert das Baryumcarbonat kein

Kohlensäureanhydrid, erst im Knallgasgebläse schmilzt dasselbe und verliert dann seinen Gehalt an letzterem. Das Baryumcarbonat ist giftig.

Strontiumcarbonat: $SrCO^3$, findet sich in der Natur in rhombischen, mit dem Aragonit isomorphen Kristallen vom spezif. Gew. 3,6 als Strontianit. In seinen Eigenschaften gleicht das Strontiumcarbonat dem Baryumcarbonat, nur gibt es beim Glühen etwas leichter seinen Gehalt an CO^2 ab. Seine künstliche Darstellung entspricht der des Calciumcarbonats.

Kieselsaure Salze, Silicate.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der Kieselsäure: $\overset{II}{M}SiO^3$, ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr), werden als amorphe, gallertartige Niederschläge erzeugt durch Zusammenbringen einer verdünnten Lösung von Natriumsilicat mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Kieselsaures Calcium: $CaSiO^3$, findet sich in der Natur kristallinisch als Wollastonit, sowie in Verbindung mit anderen Silicaten (im Granat, Glimmer, in verschiedenen Zeolithen usw.).

Glas.

Das Glas, dessen Herstellung schon in den ältesten Zeiten bekannt war, ist ein amorphes Gemenge verschiedener Silicate, unter denen Calciumsilicat neben Kalium- oder Natriumsilicat den Hauptbestandteil bildet. Das Glas wird bereitet durch längeres Zusammenschmelzen von Kieselsäure (als gepulverter Quarz, Feuerstein oder Quarzsand) mit Calciumcarbonat (je nach der Qualität des darzustellenden Glases als Kalkspat, Marmor, Kreide oder Kalkstein), Natrium- oder Kaliumcarbonat, bezüglich Natrium- oder Kaliumsulfat. Letzteres geschieht in großen, etwa 0,6 m hohen, feuerfesten Tiegeln — Glashäfen, welche offen oder bedeckt (Haubenhäfen) in größerer Anzahl in Schmelzöfen verschiedener Konstruktion — Glasöfen — durch Holz-, Steinkohlen oder Gasfeuerung (aus besonderen Generatoren entwickelt) längere Zeit zur Weißglut erhitzt werden.

Die Eigenschaften des Glases sind, je nach seiner Zusammensetzung und nach der Qualität der zu seiner Darstellung verwendeten Materialien, verschiedene. Das aus Kalium-Calciumsilicat bestehende böhmische Glas ist vollkommen farblos und zeichnet sich durch Schwerschmelzbarkeit, sowie durch Härte und Widerstandsfähigkeit aus. Das französische Glas, Fensterglas, welches Natrium-Calciumsilicat enthält, ist bei weitem leichter schmelzbar, als das böhmische Glas, und besitzt eine geringere Härte und Widerstandsfähigkeit als dieses. Aus französischem Glase sind meist die gewöhnlichen Trinkgefäße, die chemischen Gerätschaften usw. gefertigt. Das zu optischen Zwecken verwendete Crownglas besteht ebenfalls aus Natrium-Calciumsilicat. Das durch seine stark lichtbrechenden Eigenschaften und sein hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnete Flintglas besteht aus Kalium-Bleisilicat. Dasselbe gilt vom Straß, welcher zur Herstellung imitierter Edelsteine benutzt wird. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Flaschen usw. benutzte Glas enthält außer Aluminium-, Calcium- und Alkalisilicat meist noch Eisensilicat, welches demselben eine rötlichgelbe (als Oxyd), oder grüne Farbe (als Oxydul) erteilt.

Durch Zusatz kleiner Mengen von Mangansuperoxyd, welches wie alle Mangansalze das Glas an und für sich violett färben würde, kann die grüne, durch einen geringen Gehalt an Eisenoxydulsilicat bedingte Färbung des Glases aufgehoben werden. Ein Teil der entfärbenden Wirkung des Braunsteins dürfte wohl auch darauf zurückzuführen sein, daß er das Eisenoxydul-

silicat oxydiert. Auch Zusätze von Arsenigsäureanhydrid, Salpeter oder von Mennige (bei Bleigläsern) bewirken eine Entfärbung des Glases.

Die sogenannten **Normalgläser**, welche sich durch Beständigkeit gegen chemische Agenzien und gegen Temperaturwechsel auszeichnen, sind Doppelsilicate, die der Formel K^2O, CaO, $6SiO^2$ bzw. Na^2O, CaO, $6SiO^2$ möglichst annähernd entsprechen. Das **Jenaer Normal-Thermometerglas** enthält 7 Proz. ZnO, 7 Proz. CaO, 14 Proz. Na^2O, 2 Proz. B^2O^3, 67,3 Proz. SiO^2, 2,5 Proz. Al^2O^3, 0,2 Proz. Mn^2O^3.

Die farbigen Gläser werden durch Zusatz von Metalloxyden zu der geschmolzenen Glasmasse erzeugt. So färbt Eisenoxydul dieselbe grün; Eisenoxyd gelbrot; Manganoxyd amethystfarben; Kobaltoxyd blau — **Kobaltglas** —; Gold- und Kupferoxydul rot — **echtes Rubinglas** oder **Goldrubin**, bezüglich **unechtes Rubinglas** oder **Kupferrubin** —; Kupferoxyd und Chromoxyd smaragdgrün; Kaliumantimoniat und Antimonglas (s. S. 427) topasgelb. Das undurchsichtige **Bein- oder Milchglas** wird durch Zusatz von Calciumphosphat oder von Zinnoxyd hergestellt. An Stelle letzterer Zusätze findet auch Kryolith Verwendung — **Kryolithmilchglas** —. Zu den undurchsichtig gemachten Gläsern zählt auch das **Email**, worunter ursprünglich ein durch Zinnoxyd milchweiß gemachtes, leicht schmelzbares Bleiglas zu verstehen war. Jetzt werden hierzu leicht schmelzbare gewöhnliche Gläser verwendet, die durch Zusatz von Calciumphosphat, Permanentweiß, Antimonoxyd usw. undurchsichtig gemacht sind. Das Email dient zum Belegen von Eisengefäßen (Töpfen, Autoklaven), sowie zum Belegen und Dekorieren von Tonwaren, Gläsern usw. Das sogenannte **entglaste Glas** oder **Réaumursche Porzellan** verdankt seine Undurchsichtigkeit einer kristallinischen Beschaffenheit, welche es durch sehr langsames Erkalten oder durch längeres Erhitzen bis zum Erweichen angenommen hat.

Das **Aventuringlas** ist ein durch Kupferoxydul rötlich gefärbtes Glas, in welchem sich zahlreiche Kupferkriställchen befinden, das **Chromaventuringlas**, ein durch Chromoxyd grün gefärbtes Glas, in dem zahlreiche, glänzende, grüne Flitter von Chromoxyd verteilt sind.

Die **irisierenden Gläser** werden durch Erhitzen von gewöhnlichen Gläsern mit verdünnter Salzsäure unter Druck hergestellt.

Als **natürliche Gläser**, durch vulkanische Tätigkeit gebildet, sind die als **Obsidian** (Pseudochrysolith, Tachylit) und als **Bimsstein** bezeich-

Zusammensetzung einiger Gläser (nach Knapp).

	SiO^2	Na^2O	K^2O	CaO	Al^2O^3 | Fe^2O^3	PbO
Halbweißes Medizinglas . .	72,1	18,4	—	9,0	0,54	—
Weißes Hohlglas	72,1	12,4	—	15,5	—	—
Tafelglas, rhein.	71,6	13,0	—	13,3	1,29	—
„ franz.	71,9	13,1	—	13,6	1,4	—
Kristallglas	50,2	—	12,5	0,6	—	38,1
Flintglas	51,7	—	11,5	—	0,55	36,1
Crownglas	72,1	12,2	—	15,7	—	—
Straß	69,2	3,2	—	0.8	2,0	25,0
Böhmisches Glas (Rohr). .	74,4	—	18,5	7,2	—	—
„ „ (Becher) .	71,6	—	11,0	12,3	6,5	—
Weinflaschenglas	60,0	3,1	—	22,3	12,0	—

neten Gesteine (Aluminium-, Calcium-, Natrium-, Eisenoxydulsilicate) aufzufassen.

Das sogenannte Hartglas, welches einen raschen Temperaturwechsel verträgt, ohne dabei wie das gewöhnliche Glas leicht zu zerspringen, wird durch sorgfältiges Abkühlen des heißen oder wieder bis nahe zum Erweichen erhitzten Glases in heißen Öl- oder Paraffinbädern erzeugt. Da die Spannung, in der sich die einzelnen Glasteilchen befinden, bisweilen ein plötzliches Zerspringen in kleine Splitterchen veranlaßt, so ist vor der Anwendung des Hartglases zu Bechergläsern usw. zu warnen!

Schwefelverbindungen, Sulfide.

Die alkalischen Erdmetalle scheinen sich mit dem Schwefel ähnlich den Alkalimetallen in fünf verschiedenen Verhältnissen: $\overset{II}{M}S$, $\overset{II}{M}S^2$, $\overset{II}{M}S^3$, $\overset{II}{M}S^4$, $\overset{II}{M}S^5$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr), zu verbinden.

Diese Polysulfide sind jedoch nur zum Teil im isolierten Zustande bekannt.

Die Einfach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S$, werden neben Kohlenoxyd gebildet bei dem Glühen eines sehr innigen Gemisches aus den Erdmetallsulfaten und Kohle:

$$\overset{II}{M}SO^4 + 4C = \overset{II}{M}S + 4CO.$$

Mit Wasser zusammengebracht, erleiden dieselben eine hydrolytische Spaltung, infolge derer sie sich in ein Gemenge von Hydroxyd und Sulfhydrat verwandeln:

$$2\overset{II}{M}S + 2H^2O = \overset{II}{M}(OH)^2 + \overset{II}{M}(SH)^2.$$

Beim Erwärmen der Einfach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle mit Schwefel und Wasser werden nur Tetra- und Pentasulfide erzeugt.

Die Fünffach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S^5$, werden neben unterschwefligsaurem Salz, auch beim Kochen der Hydroxyde mit Schwefel, gebildet (s. S. 194):

$$3\overset{II}{M}(OH)^2 + 12S = 2\overset{II}{M}S^5 + \overset{II}{M}S^2O^3 + 3H^2O.$$

Einfach-Schwefelcalcium: CaS.

Syn.: *Calcium sulphuratum*, *Calcaria sulphurata*, *Hepar calcis*, *Hepar sulphuris calcareum*, Kalkschwefelleber.

Das Einfach-Schwefelcalcium ist im unreinen Zustande bereits von Fr. Hoffmann (1700) und von Marggraf (1750) dargestellt. Dasselbe entsteht beim Glühen von Ätzkalk im Schwefelwasserstoffgase, beim Glühen von Calciumcarbonat in einem Gemisch von Kohlensäureanhydrid und Schwefelkohlenstoffdampf, sowie beim Glühen von Calciumsulfat im Wasserstoffstrom.

Darstellung. 7 Tle. fein gemahlener, gebrannter Gips werden mit 2,5 Tln. fein gepulverter Holzkohle oder besser mit 2 Tln. Kienruß innig gemischt und in einem bedeckten hessischen Tiegel 1 bis 2 Stunden, anfangs gelinde, dann stark geglüht, bis die Masse grauweiß geworden ist (Berthier):

CaSO⁴	+	4C	=	CaS	+	4CO
Calciumsulfat		Kohle		Schwefelcalcium		Kohlenoxyd.

Obiges Gemisch kann dadurch noch inniger gemacht werden, daß man demselben 1 Tl. Roggenmehl und dann so viel Wasser zufügt, daß eine

plastische Masse entsteht. Letztere formt man hierauf zu Kugeln, trocknet dieselben vollständig aus und glüht sie in einem bedeckten hessischen Tiegel.

Früher pflegte man das Schwefelcalcium auch durch Glühen eines innigen Gemenges von 2 Tln. Calciumhydroxyd (Ätzkalk, welchen man durch Befeuchten mit einem halben Teile Wasser zu Pulver hat zerfallen lassen) und 1 Tl. Schwefel unter einer Decke von Calciumhydroxyd zu bereiten. Nach Entfernung der Kalkdecke resultierte so ein Gemisch aus Einfach-Schwefelcalcium und Calciumsulfat, dem unter Umständen auch kleine Mengen von Mehrfach-Schwefelcalcium beigemengt waren. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat phosphoresziert nach der Belichtung durch die Sonne im Dunkeln: Cantons Phosphor (s. unten); dasselbe war früher auch als Kalkschwefelleber, *Hepar calcis*, im Gebrauche:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{4\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Schwefel}}{4\,S} = \underset{\text{Schwefelcalcium}}{3\,CaS} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H^2O}$$

Eigenschaften. Das Schwefelcalcium: CaS, bildet ein grauweißes oder rötlichweißes Pulver, welches schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. In Wasser ist dasselbe, selbst in der Wärme, nur schwer löslich; dabei erleidet es eine Zersetzung in Calciumsulfhydrat und Calciumhydroxyd:

$$\underset{\text{Schwefelcalcium}}{2\,CaS} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{Calciumsulfhydrat.}}{Ca(SH)^2}$$

Dem Sonnenlicht ausgesetzt, phosphoresziert das Einfach-Schwefelcalcium im Dunkeln, je nach der Bereitungsweise, mit grünlichem, bläulichem oder violettem Lichte. Das Schwefelcalcium dient zur Entwickelung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff für forensische Zwecke. Zu diesem Behufe rührt man das Schwefelcalcium in einem Kolben mit Wasser an und läßt aus einem Scheidetrichter verdünnte, reine Salzsäure zutropfen, oder man formt das Schwefelcalcium mit Gips (4 : 1) zu Würfeln (s. S. 232) und läßt hierauf im Kippschen Apparate Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spezif. Gew. 1,124 und 1 Vol. Wasser; Fresenius) einwirken. Über die Prüfung des H^2S auf Arsen s. S. 397.

Calciumsulfhydrat: $Ca(SH)^2$, wird erhalten durch Sättigen von Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff (Berzelius):

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H^2S} = \underset{\text{Calciumsulfhydrat}}{Ca(SH)^2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H^2O}$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs hört jedoch auf, sobald die Lösung etwa 7 Proz. $Ca(SH)^2$ enthält. Das Calciumsulfhydrat ist nur in Lösung bekannt. Letztere schmeckt scharf, bitter und hepatisch. Dieselbe reagiert alkalisch und wirkt schwach ätzend. Das Calciumsulfhydrat dient als Enthaarungsmittel; es ist der wirksame Bestandteil des sogenannten Rhusma, welches durch inniges Vermischen von Dreifach-Schwefelarsen (Auripigment) (1 Tl.), Ätzkalk (5 Tln.) und Wasser (*qu. s.* zum Brei) bereitet wird:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{3\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Auripigment}}{2\,As^2S^3} = \underset{\text{Calciumsulfhydrat}}{3\,Ca(SH)^2} + \underset{\text{Arsenigsäureanhydrid.}}{2\,As^2O^3}$$

Das unter obigen Bedingungen gebildete Arsenigsäureanhydrid wird von dem überschüssigen Calciumhydroxyd als Calciumarsenit gebunden.

An Stelle dieses Enthaarungsmittels findet häufig auch ein Gemisch aus 1 Tl. kristallisierten Natriumsulfhydrats und 3 Tln. Schlämmkreide oder aus 3 Tln. kristallisierten Natriumsulfhydrats, 10 Tln. Ätzkalkpulver und 10 Tln. Stärke oder endlich das sogenannte *Calcium oxysulfuratum*, ein inniges Gemisch von 30 Tln. Ätzkalk, der durch Zusatz von 20 Tln. Wasser

it 60 Tln. gefällten Schwefels (*Sulphur praecipit.*) als Depi-
vendung. Diese Gemische, welche in gut verschlossenen Ge-
ahren sind, werden zum Gebrauche mit Wasser zum Brei an-
ie zu enthaarende Haut aufgetragen und nach fünf Minuten
bt.

Calciumsulfhydrat ist neben Calciumthiocarbonat auch ein Be-
ies „Gaskalks". Letzterer wird erhalten, wenn in die Reini-
n der Leuchtgasfabriken, zur Absorption von H^2S und CS^2, neben
ngschen Masse (s. II. organ. Tl.) Hürden mit Calciumhydroxyd
werden.

uor Calcii oxysulphurati oder *Solutio Vlemingk* findet eine Lösung
m pentasulfid und Calciumthiosulfat beschränkte arzneiliche
Zur Darstellung dieser Flüssigkeit dampfe man die aus 12 Tln.
d 24 Tln. Schwefel erhaltene Polysulfidlösung (s. S. 193) auf
ein.

fach-Schwefelbaryum: BaS, entsteht in einer ähnlichen Weise
Einfach-Schwefelcalcium (vgl. S. 720). Dargestellt wird dasselbe
ehrstündiges, starkes Glühen eines innigen Gemisches aus 100 Tln.
t, 25 Tln. Steinkohle, 12 Tln. Roggenmehl in einem gut bedeckten
Tiegel (Liebig). Ein poröses, zur Entwickelung von arsenfreiem
asserstoff geeignetes Schwefelbaryum wird erhalten, wenn man ein
nisch aus 100 Tln. Schwerspat, 25 Tln. Steinkohle und 20 Tln.
nit wenig Wasser zu einer plastischen Masse knetet, letztere in
ischen Tiegel eindrückt und nach dem Austrocknen, gut bedeckt,
tunden lang bis fast zur Weißglut erhitzt.

Das Schwefelbaryum bildet eine rötlichweiße, oder infolge der Kohlebeimengung grauweiße Masse, welche in heißem Wasser, unter Bildung von Baryumhydroxyd und Baryumsulfhydrat löslich ist. Dem Sonnen- oder Magnesiumlicht ausgesetzt, phosphoresziert das Einfach-Schwefelbaryum im Dunkeln mit orangerotem Lichte. Letzteres ist besonders dann der Fall, wenn ein inniges Gemisch aus 5 Tln. gefälltem Baryumsulfat und 1 Tl. Holzkohle in einem bedeckten Tiegel 10 Minuten lang im Gebläse geglüht und dann noch warm in verschließbare Glasröhren gefüllt wird (Bologneser Leuchtsteine, s. S. 721). Wird die wässerige Lösung von 5 Tln. Einfach-Schwefelbaryum mit 1 Tl. Schwefel gekocht und die erzielte Lösung im Vakuum verdunstet, so resultieren farblose Kristalle der Verbindung $BaS + 6H^2O$ (Schoene). Bei Anwendung von mehr Schwefel werden Baryumpolysulfide von gelber oder roter Farbe gebildet.

Das Einfach-Schwefelbaryum dient als Material zur Darstellung von Baryumhydroxyd und von anderen Baryumverbindungen, sowie zur Entwickelung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff. Über die Prüfung des letzteren auf Arsen s. S. 397.

Das Einfach-Schwefelcalcium, -Schwefelbaryum und -Schwefelstrontium dienen wegen ihres Vermögens, im Dunkeln zu phosphoreszieren, zur Herstellung von Leuchtfarbe.

Baryumsulfhydrat: $Ba(SH)^2$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Barytwasser. Beim Verdunsten im Vakuum kristallisiert es in weißen, vierseitigen Säulen.

Phosphorcalcium: Ca^3P^2, entsteht neben Calciumpyrophosphat beim Leiten von Phosphordampf über glühenden Ätzkalk oder beim Werfen von Phosphorstückchen auf glühenden Ätzkalk. Braunrote Masse.

Calciumcarbid: CaC^2, entsteht durch Glühen eines innigen Gemisches von 56 Tln. fein gepulverten Ätzkalks und 36 Tln. Kohlenpulver in elektrischen Öfen (Wöhler, Moissan, Wilson):

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO.$$

Im reinen Zustande bildet das Calciumcarbid goldglänzende, undurchsichtige Kristalle; nach Moissan ist es farblos und durchsichtig wie Steinsalz. Das Calciumcarbid des Handels ist ein schweres, grauschwarzes, kristallinisches Pulver. Gegen die meisten Agenzien ist dasselbe sehr widerstandsfähig; von Wasser und von verdünnten Säuren wird es jedoch leicht, unter Entwickelung von Acetylen: C^2H^2, zersetzt:

$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2.$$

Bei hoher Temperatur geht das Calciumcarbid durch atmosphärischen Stickstoff in Calciumcyanamid: CN—NCa, über. Letzteres dient als Düngemittel, Kalkstickstoff, sowie zur Darstellung von Cyankalium (Frank):

$$CaC^2 + 2N = CN{-}NCa + C.$$

Das käufliche Calciumcarbid enthält 80 bis 85 Proz. CaC^2, 2 bis 10 Proz. CaO und 6 bis 10 Proz. durch Salzsäure nicht zu neutralisierenden Rückstand. 100 g guten Calciumcarbids liefern nach Moissan 29,3 bis 31,9 Liter Acetylengas.

Strontiumcarbid: SrC^2, und Baryumcarbid: BaC^2, sind dem Calciumcarbid sehr ähnlich.

Blei, Pb.

Atomgewicht: 206,9 (*205,35 H = 1*), zwei- und vierwertig.

Das Blei — *Plumbum* — zeigt in einzelnen seiner Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der alkalischen Erdmetalle. So ist z. B. das Bleisulfat isomorph mit dem Anhydrit, sowie mit dem Baryum- und Strontiumsulfat; das Bleicarbonat ist isomorph mit dem Aragonit; das Bleiphosphat, der Pyromorphit, ist isomorph mit dem Apatit. Diese Bleiverbindungen sind ebenso wie die entsprechenden der alkalischen Erdmetalle nahezu unlöslich in Wasser. Die Halogenverbindungen des Bleies sind jedoch zum Unterschiede von denen der alkalischen Erdmetalle in Wasser schwer löslich, auch zeigt das Bleioxyd nur eine sehr schwache alkalische Reaktion, während die Oxyde des Calciums, Baryums und Strontiums stark alkalisch reagieren.

Mit dem Germanium und Zinn, mit welchen das Blei in dem periodischen System in einer Gruppe steht, zeigt es insofern Ähnlichkeit, als es ebenfalls zwei- und vierwertig auftritt, die Verbindungen GeO, SnO, PbO den Charakter basenbildender, die Verbindungen GeO^2, SnO^2, PbO^2, den säurebildender Oxyde tragen (vgl. auch $PbCl^4$).

Geschichtliches. Das metallische Blei ist bereits seit den frühesten Zeiten bekannt. Genauere Angaben darüber, sowie über seine Verwendung zur Herstellung von Wasserleitungsröhren, finden sich jedoch erst bei Plinius.

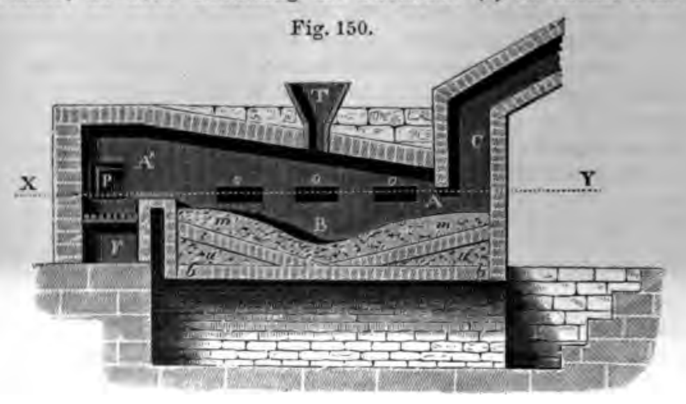
Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch selten in gediegenem Zustande. Das wichtigste und in größter Menge vorkommende Bleierz ist das Schwefelblei: PbS,

welches sich sowohl rein als **Bleiglanz**, als auch in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen (vgl. S. 412) findet. Seltener sind die salzartigen Verbindungen des Bleies: Bleisulfat oder **Vitriolbleierz**: $PbSO^4$; Bleicarbonat oder **Weißbleierz**: $PbCO^3$; Bleichromat oder **Rotbleierz**: $PbCrO^4$; Bleimolybdat oder **Gelbbleierz**: $PbMoO^4$; **Bleiwolframat** oder **Scheelbleierz**: $PbWO^4$; Bleiphosphat oder **Pyromorphit** oder **Braun-** oder **Grünbleierz**: $[3 Pb^3(PO^4)^2 + PbCl^2]$, und manche andere. In Spuren kommt das Blei im Meerwasser vor, sehr selten dagegen in Quell-, Fluß- und Brunnenwässern.

Gewinnung. Zur hüttenmännischen Gewinnung des Bleies dient fast ausschließlich der Bleiglanz, unter Anwendung der nachstehenden Methoden.

a) **Niederschlagarbeit.** Dieses Verfahren wird besonders bei quarzreichem, jedoch von fremden Schwefelmetallen möglichst freiem Bleiglanz angewendet, da unter Benutzung der Röstarbeit (b) in diesem Falle viel

Fig. 150.



Bleisilicat gebildet wird, welches leicht in die Schlacke übergeht. Der von Gangart möglichst befreite Bleiglanz wird zu diesem Zwecke im zerkleinerten Zustande in Schachtöfen verschiedener Konstruktion mit metallischem Eisen (Schmiedeeisen, Roheisen, Eisenschwamm) niedergeschmolzen:

$$\underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Blei.}}{Pb}$$

An Stelle des metallischen Eisens wendet man häufig eisenreiche Zuschläge, wie Rot-, Braun-, Spateisenstein, Eisenfrischschlacken, gerösteten Bleistein usw., an. Hierbei wird einesteils aus diesen Materialien beim Niedergange in dem Schachtofen metallisches Eisen gebildet, welches im Sinne obiger Gleichung auf den Bleiglanz einwirkt, anderenteils nimmt das durch Reduktion gebildete oder bereits vorhandene Eisenoxydul an der Abscheidung des Bleies wesentlichen Anteil.

Das durch diesen Prozeß gebildete metallische Blei sammelt sich am Boden des Schachtofens an, darüber gelagert ist der sogenannte **Bleistein**, welcher im wesentlichen aus Schwefeleisen und Schwefelblei besteht, und über dem Bleistein befindet sich dann die Schlacke. Der Bleistein wird behufs weiterer Gewinnung des noch darin befindlichen Bleies geröstet und alsdann nochmals in obiger Weise niedergeschmolzen.

b) **Röstarbeit.** Nach diesem zweiten, in der Technik meist bei Bleiglanz mit quarzarmer Gangart angewendeten Verfahren röstet man den

Bleiglanz in Flammenöfen zunächst so lange, bis das Erz durch Aufnahme von Sauerstoff teilweise in Bleioxyd und Bleisulfat übergeführt ist. Die so erhaltene, stets noch unzersetztes Schwefelblei enthaltende Masse wird alsdann meist direkt in den Flammenöfen[1]**, in welchen der Röstprozeß ausgeführt war, unter Anwendung von erhöhter Temperatur, geschmolzen: Röstreaktions- oder Röstschmelzprozeß. Bleioxyd, Schwefelblei und Bleisulfat wirken hierbei derartig aufeinander ein, daß metallisches Blei gebildet wird und Schwefligsäureanhydrid entweicht:**

$2PbO$	+	PbS	=	$3Pb$	+	SO^2
Bleioxyd		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäureanhydrid
$PbSO^4$	+	PbS	=	$2Pb$	+	$2SO^2$
Bleisulfat		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäureanhydrid.

Bleiglanze mit hohem Kieselsäuregehalt und beträchtlichem Gehalt an anderen Schwefelmetallen usw. werden gewöhnlich mit Hilfe eines sogenannten Röstreduktionsprozesses auf Blei verarbeitet. Zu diesem Zwecke röstet man diese Erze so weit als möglich, um unter Verflüchtigung von Schwefligsäureanhydrid, Arsenigsäureanhydrid usw. möglichst Metalloxyde zu bilden, die man alsdann in Schachtöfen[2]**, unter Zusatz von Koks und geeigneten Zuschlägen, bei nicht zu hoher Temperatur einem reduzierenden Schmelzen unterwirft. Hierbei wird das Bleioxyd zu Blei reduziert, wogegen die schwerer reduzierbaren Metalloxyde und die erdigen Bestandteile in die Schlacke übergehen.**

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Blei — das Werkblei — enthält meist kleine Mengen von Silber, man sucht daher letzteres durch einen, auf sogenann-

Fig. 151.

[1] Fig. 150 illustriert einen englischen Flammofen. *F* ist die Feuerung, *A'* der Feuerraum, *A* der Fuchs, *C* die Esse, *T* der Trichter zur Beschickung des Ofens, *B* der Sumpf, in dem sich das gebildete Blei ansammelt, um von hier aus dann durch einen Kanal abgezogen zu werden, *P* die Schüröffnung, *O*, *O*, *O* sind Arbeitsöffnungen.

[2] Fig. 151 zeigt einen Freiberger Schachtofen von 8,5 m Höhe und 1,5 m Durchmesser bei den Düsen *H*. *N* ist die Gicht mit eingesetztem, verschließbarem Füllzylinder, *O* das Gasabführungsrohr nach den Flugstaubkammern, *F* die Hauptgebläseluftleitung, welche in die acht Düsen *H* mündet, *J* der Abfluß für die Schlacke, *L*, *L* sind die Abflußkanäle für das gebildete Blei.

ausgeführten Oxydationsprozeß daraus zu gewinnen (siehe
ierbei erhaltene Bleioxyd — die Bleiglätte — wird alsdann
n mit Kohle in Schachtöfen oder in Flammenöfen wieder in
s B i verwandelt.

as Werkblei so arm an Silber, daß die direkte Abscheidung des
uf Treibherden nicht lohnt, so wird es nach Pattinson oder
ch mit Hilfe von Zink entsilbert (s. Silber). Ist das Werkblei noch
mit Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen und Zink verunreinigt, daß es
kt verwendet werden kann, so wird es noch gereinigt, raffiniert.
inigungsprozeß besteht im wesentlichen in einem wiederholten
. des Werkbleies bei Luftzutritt und Abziehen der auf der Ober-
h ansammelnden, die Oxyde der verunreinigenden Metalle ent-
en Bleikrätze. Diese Oxydation der Fremdmetalle wird bisweilen
len des geschmolzenen Bleies noch gefördert. Letztere Operation
n einer direkten oder indirekte (Umrühren mit grünem Holz)
von Wasserdampf.

hemisch rein wird das Blei durch Reduktion von reinem Bleioxyd mit
er durch allmähliches Erhitzen von oxalsaurem Blei im Kohletiegel
r Tiegel, der mit einer Masse aus Kohle und Dextrin ausgekleidet
en.

genschaften. Das Blei ist ein bläulichgraues, stark glänzendes,
eiches, dehnbares Metall. Es läßt sich infolge letzterer Eigen-
leicht mit dem Messer schneiden, färbt auf Papier mit grauem
ab und läßt sich in dünne Blättchen und in feinen Draht ver-
n. Die Festigkeit desselben ist jedoch nur eine sehr geringe.
Das Blei schmilzt bei 327,7° und hat ein spezifisches Gewicht von 11,34. Bei heftigem Rotglühen fängt es an zu verdampfen; bei Weißglut kommt es ins Kochen, ohne jedoch sich direkt destillieren zu lassen. Läßt man das geschmolzene Blei langsam erkalten, so kristallisiert es in regelmäßigen Oktaedern oder in federbartartig gruppierten, dem Salmiak ähnlichen kleinen Aggregaten. Beim Erstarren zieht es sich beträchtlich zusammen. In trockener, reiner Luft wird das Blei nicht verändert; an feuchter Luft verliert es schnell seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen, grauen Schicht von Bleioxydul: Pb^2O, überzieht. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydiert es sich noch rascher und verwandelt sich infolgedessen zunächst in ein graugelbes Pulver, die Bleiasche, ein Gemenge von Bleioxydul: Pb^2O, mit Bleioxyd: PbO, welches dann bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in Bleioxyd, Bleiglätte, übergeht.

Von reinem, vollkommen luftfreiem Wasser wird das Blei nicht verändert; ist das Wasser jedoch lufthaltig, so wird das Blei, namentlich in feiner Verteilung, an der Oberfläche langsam in Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$, verwandelt, welches sich teilweise in dem Wasser löst und dasselbe somit bleihaltig macht. Destilliertes Wasser, Regenwasser und anderes weiches Wasser nehmen daher bei der Aufbewahrung in Bleigefäßen, oder beim Leiten durch bleierne Röhren leicht Blei auf. Ist das Wasser dagegen luft- und zugleich etwas kohlensäurehaltig, oder enthält dasselbe kleine Mengen von Salzen gelöst (kohlensaure.

schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen), wie z. B. das Quell- und Brunnenwasser, so nimmt es kein Blei oder doch nur anfänglich minimale, der Gesundheit kaum schädliche Mengen von Blei auf, da die gelöste Kohlensäure, bezüglich die vorhandenen Salze, die Oxydation und Lösung des Bleies dadurch verhindern, daß sich in den Bleiröhren oder Bleigefäßen, mit denen derartiges Wasser in längere Berührung kommt, ein dünner Überzug von basisch-kohlensaurem und schwefelsaurem Blei bildet, der das Metall dann vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. Letzteres findet namentlich dann statt, wenn die Bleiröhren, wie es bei Wasserleitungen der Fall zu sein pflegt, dauernd mit Wasser vollständig gefüllt sind. Immerhin ist die Möglichkeit, daß Trinkwasser aus bleiernen Röhren Blei in geringer Menge aufnimmt, namentlich bei neuen Röhren, nicht ausgeschlossen, da hierbei das Mengenverhältnis der in dem Wasser gelösten Gase (Luft und Kohlensäure), die Zusammensetzung und die Temperatur desselben, die Dauer der Berührung und die Beschaffenheit des Bleies selbst von Einfluß sind. Daher ist die oft hervorgehobene Vorsichtsmaßregel, die ersten, länger gestandenen Anteile des Wassers aus den Bleiröhren vor dem Gebrauch erst abfließen zu lassen, zur Beseitigung jeder Gefahr, stets von Wert.

Wässer, welche viel Kohlensäure, viel Salze, namentlich Nitrate, sowie beträchtliche Mengen von organischen Substanzen enthalten, nehmen aus Bleiröhren leicht Blei auf. Zur Leitung von Mineralwässern usw. sind daher Bleiröhren nicht verwendbar (vgl. auch S. 511). Die innen verzinnten oder geschwefelten Bleiröhren bieten im allgemeinen auch hier keine größere Gewähr der Unschädkeit als die gewöhnlichen Bleirohre.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen selbst in der Wärme das Blei in festen Massen (Bleiplatten) nur wenig an, weil das entstehende schwer lösliche Chlorblei und Bleisulfat einen festsitzenden, das übrige Metall vor weiterer Einwirkung schützenden Überzug bildet. Chemisch reines Blei wird hierbei stärker angegriffen als solches, welches geringe Beimengungen fremder Metalle enthält. Fein verteiltes Blei wird jedoch von diesen Säuren in die entsprechenden Salze verwandelt. Leicht löslich ist das Blei in verdünnter Salpetersäure, welche es in Bleinitrat: $Pb(NO^3)^2$, verwandelt. Bei Zutritt der Luft wird das Blei auch von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, gelöst. Auch Petroleum, Fette, sowie fette und ätherische Öle, letztere namentlich im verharzten Zustande, nehmen bei Luftzutritt und längerer Berührung leicht Blei auf.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Blei durch metallisches Eisen oder Zink als Metall in glänzenden, kristallinischen, oft baumähnlich zusammenhängenden und verzweigten Blättchen abgeschieden — Bleibaum.

In seinen Salzen, welche giftig sind[1]), tritt das Blei gewöhnlich

[1]) Das Blei wird auch als solches und aus seinen unlöslichen Verbindungen von dem menschlichen Organismus resorbiert. Auch in sehr geringen Mengen wieder-

wertiges Element auf. Dieselben sind farblos, wenn die be- Oxysäure ungefärbt ist. Sie sind nicht flüchtig und zeichnen h ein hohes spezifisches Gewicht aus. Die löslichen Neutral- Bleies, z. B. das Bleinitrat, röten infolge einer geringen hydro- Spaltung meist Lackmus. Die Mehrzahl der Bleisalze ist in schwer oder unlöslich.

rkennung. Alle Bleisalze liefern beim Erhitzen auf der Kohle der reduzierenden Lötrohrflamme, sowohl für sich, als auch nt mit wasserfreiem Natriumcarbonat, glänzende, duktile Metall- hen, die sich leicht ausplatten lassen. Zugleich bildet sich auf ohle ein gelber Beschlag von Bleioxyd. Durch Schwefelwasser- (in neutraler und in saurer Lösung), sowie durch Schwefel- onium werden die Bleisalze als schwarzbraunes, in verdünnten n und in Schwefelalkalien unlösliches, in warmer, verdünnter ersäure lösliches Schwefelblei: PbS, gefällt. Unlösliche Bleisalze n durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelblei ver- lt. In verdünnten, Salzsäure enthaltenden Bleisalzlösungen wird Schwefelwasserstoff zunächst ein roter Niederschlag von Blei- chlorid: Pb^2SCl^2, erzeugt, der jedoch bei weiterer Einwirkung chwefelwasserstoff sich in schwarzes Schwefelblei verwandelt. Das wird ferner aus den neutralen oder den sauren Lösungen seiner durch Schwefelsäure und lösliche Sulfate als Bleisulfat: $PbSO^4$, gefällt, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich, in Ätznatron oder Ätzalkali, sowie in Ammoniumtartrat, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, leicht löslich ist. Durch Digestion mit Ammoniumcarbonat oder mit saurem Natriumcarbonat wird das Bleisulfat leicht in Bleicarbonat übergeführt, welches nach sorgfältigem Auswaschen sich dann leicht in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure löst.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weißes, kristallinisches Chlorblei: $PbCl^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in heißer Salzsäure löslich ist. In sehr verdünnten Bleisalzlösungen entsteht durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle keine Fällung. Jodkalium fällt gelbes, in heißem Wasser und in Essigsäure schwer lösliches Jodblei: PbJ^2. Kaliumchromat (gelbes und rotes) erzeugt einen gelben Niederschlag von Bleichromat: $PbCrO^4$, unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Kalium- oder Natriumhydroxyd, daraus durch Essigsäure wieder fällbar: Unterschied von den Salzen des Wismuts und Baryums.

Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken einen weißen, in einem Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Blei-

---

holt dem Organismus einverleibt, wirkt es durch Speicherung in demselben allmählich giftig. Die hierdurch bewirkte chronische Bleivergiftung tritt namentlich bei Bleiarbeitern, Malern, Schriftsetzern usw. als Bleikolik auf. Natrium- und Magnesiumsulfat, Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure werden als Gegenmittel empfohlen.

hydroxyd: $Pb(OH)^2$. Ammoniakflüssigkeit fällt weißes, im Überschuß des Fällungsmittels unlösliches Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$; aus essigsaurer Lösung erst nach längerer Zeit.

Lösliche kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure und arsensaure Salze fällen Bleisalze in Gestalt der entsprechenden Verbindungen, welche alle in überschüssigem Ätzkali löslich sind.

Quantitative Bestimmung des Bleies. Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht gewöhnlich in Gestalt von Bleisulfat. Zu diesem Behufe versetzt man die nicht zu verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Bleisalzes mit mäßig verdünnter reiner Schwefelsäure im Überschuß, fügt ein der genannten Flüssigkeit gleiches Volum Alkohol zu, läßt absetzen, filtriert den Niederschlag durch ein gewogenes Filter (s. S. 269) ab, wäscht ihn mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen bis zur vollkommen neutralen Reaktion (auch die Ränder des Filters) aus, trocknet ihn bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt denselben. An Stelle eines gewogenen Filters läßt sich auch zum Sammeln des Bleisulfatniederschlages ein gewöhnliches Filter verwenden. Letzteres ist dann vor der Wägung in der Platinspirale zu verbrennen, die Asche desselben in einen gewogenen Porzellantiegel zu schütten, mit einem bis zwei Tropfen Salpetersäure gelinde zu erwärmen, dann ein bis zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure zuzufügen, die Flüssigkeit vorsichtig zu verdampfen und der Rückstand schwach zu glühen, um das durch das Einäschern etwa reduzierte Blei wieder in Bleisulfat zu verwandeln. Schließlich füge man der so behandelten Filterasche die ganze Menge des Bleisulfats zu und erhitze bis zur anfangenden Rotglut.

Hat man das zu bestimmende Bleisalz zuvor in einer Säure (Salpetersäure) lösen müssen, so dampfe man die Lösung nach Zusatz der zur Fällung genügenden Menge Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein, nehme den Rückstand mit wenig Wasser auf und setze dann ein gleiches Volum Alkohol zu.

Die Berechnung geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(302,9)}{PbSO^4} : \underset{(206,9)}{Pb} = \text{gefundene Menge } PbSO^4 : x.$$

Im Falle, daß ein Zusatz von Alkohol bei der Fällung des Bleies als Bleisulfat nicht angeht, fällt man das Blei zunächst aus nicht zu saurer Lösung vollständig durch Schwefelwasserstoff aus, sammelt das so gebildete Schwefelblei nach dem Absetzen auf einem Filter und wäscht es mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das getrocknete Schwefelblei werde alsdann durch vorsichtige Digestion mit rauchender Salpetersäure (unter Auflegung eines Uhrglases), nachdem es mit der Filterasche in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht ist, in Bleisulfat verwandelt und, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, durch Eindampfen und schwaches Glühen des rein weiß gewordenen Verdampfungsrückstandes als solches bestimmt. Bei dem tropfenweisen Zusatz der rauchenden Salpetersäure ist der Porzellantiegel sofort sorgfältig mit einem Uhrglase zu bedecken und ist im übrigen ähnlich wie bei der Bestimmung des Antimons als Sb^2O^4 (s. S. 415) zu verfahren.

Über die Bestimmung des Bleies im Zinn s. S. 512.

Aus den meisten Bleiverbindungen läßt sich auch das Blei durch Schmelzen mit der vier- bis fünffachen Menge Cyankalium in einem gut glasierten Porzellantiegel als Metall abscheiden und, nach dem Aufweichen

der Schmelze mit Wasser, durch Sammeln auf einem gewogenen Filter bestimmen. Das metallische Blei ist zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem und schließlich mit reinem Alkohol auszuwaschen.

Maßanalytisch kann das Blei in neutraler oder essigsaurer Lösung annähernd mittels titrierter Kaliumchromatlösung (etwa 10 g K^2CrO^4 : 1000 ccm) bestimmt werden. Letztere lasse man aus einer Bürette unter Umrühren so lange zu der Bleilösung fließen, bis der entstehende Niederschlag von Bleichromat sich rasch absetzt und ein mittels eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der darüber befindlichen klaren Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Silbernitratlösung (auf einer Porzellanplatte) eine rote Färbung von Silberchromat hervorbringt. 1 Mol K^2CrO^4 = 194,3 Gew.-Tln. entspricht 1 At. Blei = 206,9 Gew.-Tln.:

$$Pb(C^2H^3O^2)^2 + K^2CrO^4 = PbCrO^4 + 2\,C^2H^3KO^2.$$
$$(Pb = 206{,}9) \quad (194{,}3)$$

Obige maßanalytische Bestimmung des Bleies kann auch in der Weise modifiziert werden, daß die zu bestimmende neutrale oder essigsaure Bleilösung in einem Maßkolben mit titrierter Kaliumchromatlösung im Überschuß versetzt, die Mischung alsdann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Umschütteln zum Absetzen beiseite gestellt wird. In einem aliquoten Teile der klaren, nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit ist hierauf der Überschuß an Kaliumchromat, unter Anwendung von Jodkalium, mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu ermitteln (s. S. 596), die hierdurch gefundene Menge Kaliumchromat von der ursprünglich zugesetzten abzuziehen und aus der Differenz schließlich die Menge des Bleies zu berechnen (194,3 g K^2CrO^4 = 206,9 g Pb).

$$2\,K^2CrO^4 + 6\,KJ + 8\,H^2SO^4 = 6\,J + Cr^2(SO^4)^3 + 5\,K^2SO^4 + 8\,H^2O$$
$$388{,}6 \qquad 762$$
$$(6{,}476) \qquad (12{,}7)$$

$$2\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O] + 2\,J = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$
$$496 \qquad 254$$
$$(24{,}8) \qquad (12{,}7)$$

Nach obigen Gleichungen entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (= 0,0248 g $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$) 0,006476 g K^2CrO^4.

Ausmittelung des Bleies bei Gegenwart von organischen Substanzen (Forensische Fälle usw.).

Ist die Menge des organischen Beiwerks, in dem das Blei nachgewiesen werden soll, nicht allzu beträchtlich (z. B. im Wachstuch, in Gummiwaren), so glühe man die getrocknete, zerkleinerte Masse zunächst in einem bedeckten Porzellan- oder dünnwandigen Eisentiegel bis zur vollständigen Verkohlung, öffne dann den Tiegel und rühre die Masse mit einem blanken Eisendraht um, damit die Kohle noch möglichst verglimme. Der Rückstand, welcher das Blei teilweise als Metall — Bleikörner —, teilweise als Oxyd enthält, werde mit verdünnter Salpetersäure (10 Proz.) längere Zeit digeriert und die so erhaltene Lösung alsdann nach dem Filtrieren und Eindampfen weiter zur Prüfung auf Blei verwendet.

Ist das Untersuchungsobjekt voluminöser Natur (bei forensisch-chemischen Analysen, im Schnupftabak usw.), so zerstört man geeigneter die organische Substanz durch Oxydation mittels Salzsäure und Kaliumchlorat (s. S. 396) und filtriert die Lösung kochend heiß, um das gebildete Chlorblei in Lösung zu halten. Ist das Blei in einer nicht zu geringen Menge vorhanden, so wird sich meist schon beim Erkalten des Filtrats etwas Chlorblei in glänzenden, schweren Nadeln abscheiden, welche man dann direkt nach dem



Abfiltrieren zur weiteren Prüfung auf Blei benutzen kann (Prüfung der wässerigen Lösung derselben mit H^2S, K^2CrO^4, H^2SO^4 usw., s. unten). Aus der klaren, nur schwach sauren (nötigenfalls durch Ammoniakzusatz annähernd neutralisierten) Lösung scheidet man alsdann das Blei zunächst durch Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas und Stehenlassen der Flüssigkeit während 24 Stunden vollständig als Schwefelblei ab, sammelt dies auf einem kleinen Filter, wäscht es mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, bringt es mit dem Filter in ein Becherglas (bei größeren Mengen von Schwefelblei kann dasselbe durch Abspritzen leicht vom Filter getrennt und in verdünnter heißer Salpetersäure, behufs weiterer Prüfung, gelöst werden), übergießt es tropfenweise mit heißer, verdünnter (10 Proz.) Salpetersäure, digeriert damit bis zur Lösung des Schwefelbleies, verdünnt mit Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung von Bleinitrat benutze man alsdann, nachdem man sie durch Eindampfen zur Trockne von freier Salpetersäure befreit und den Verdampfungsrückstand wieder in Wasser gelöst hat, zu weiteren Reaktionen auf Blei: Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, verdünnter Schwefelsäure, Kaliumchromat, Jodkalium usw., wie oben erörtert ist.

Nachweis des Bleies im Wasser. Um Blei im Trinkwasser nachzuweisen, dampfe man 1 bis 10 Liter desselben unter Zusatz von 2 bis 20 Tropfen Salpetersäure in einer gut glasierten, bleifreien Porzellanschale im Wasserbade auf ein kleines Volum ein und sättige die klare, nur schwach sauer reagierende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Eine schwarzbraune Fällung oder Trübung, welche namentlich dann hervortritt, wenn das Gefäß (Zylinder) mit der zu prüfenden Flüssigkeit auf ein weißes Papier gesetzt wird und man durch die dicke Flüssigkeitsschicht hindurchsieht, weist auf die Anwesenheit des Bleies hin. Der aus Schwefelblei bestehende Niederschlag ist eventuell, wie oben erörtert, noch weiter auf Blei zu prüfen.

Im Weine. Das Blei kann hierin entweder durch direkte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den mit Salzsäure schwach angesäuerten Wein an der Bildung von Schwefelblei (schwarzbraune Färbung oder Fällung) erkannt werden, oder man dampft den Wein (100 bis 500 ccm) mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand in einem Porzellantiegel (siehe oben), zieht aus dem Rückstande das Blei durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure aus und behandelt die erzielte Lösung, wie oben erörtert ist.

Im Öl, Firnis usw. Dasselbe (100 g) werde mit einem gleichen Volumen Wasser, welches mit Salpetersäure sauer gemacht ist, in der Wärme längere Zeit geschüttelt und die klare, wässerige Lösung dann durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft.

In der Glasur von Töpfen und Geschirren. Um bleihaltige Glasuren oder Emaillen überhaupt als solche zu erkennen, fülle man die zu untersuchenden Gefäße $^1/_4$ mit verdünnter Salpetersäure an, dampfe zur Trockne ein, nehme den Rückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, auf und prüfe die klare Flüssigkeit zunächst durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff. Eine Braunfärbung deutet auf einen Bleigehalt hin (siehe Tonwaren).

Um den Nachweis der Schädlichkeit einer Bleiglasur oder Emaille zu führen, lasse man in dem zu untersuchenden Gefäß 4prozentige Essigsäure $^1/_2$ Stunde lang kochen oder darin eine Lösung von 2 Tln. Kochsalz in 60 Tln. Wasser und 2 Tln. 30prozentiger Essigsäure (*Acetum concentratum*) auf ein kleines Volum eindampfen und prüfe dann die rückständige Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff auf Blei.

er den Nachweis des Bleies im Zinn, sowie über die Bestimmungen
tzes vom 25. Juni 1887 siehe S. 511, über den Nachweis des Bleies
miwaren siehe auch unter Zink.

eihaltige Farben (über deren Verwendung siehe S. 408) werden
durch die Schwärzung, welche sie beim Betupfen mit starkem
lwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium erleiden, sowie durch
tallkörner, welche sie beim Erhitzen auf der Kohle in der reduzieren-
trohrflamme liefern. Bleihaltige Farben oder damit gefärbte Gegen-
können auch in der auf S. 730 angegebenen Weise auf Blei geprüft

nwendung. Das Blei, dessen Gesamtproduktion jetzt pro Jahr
900000 Tonnen (à 1000 kg) beträgt, findet technisch eine aus-
hnte Verwendung zur Herstellung von Röhren, Platten, Geschossen,
-nen, Gerätschaften usw. Eine Legierung mit Antimon findet als
tblei zur Herstellung von Lettern usw. Anwendung. Das zur
ikation von Schrot gebrauchte Blei enthält Arsen (0,3 Proz.). Über
egierungen des Bleies mit Zinn siehe S. 512.

Prüfung des Bleies. Die besten Handelssorten des Bleies enthalten
0,02 Proz. an Verunreinigungen. Reines Blei kennzeichnet sich schon
rch, daß es geschmolzen sich nur mit einer dünnen, beim Bewegen
t zerreißenden Haut überzieht. Unreines Blei scheidet hierbei die Haupt-
ge der fremden Metalle als „Krätze" ab. Die sonstige Prüfung des Bleies
Eisen, Zink, Kupfer, Wismut, Arsen und Antimon geschieht im wesent-
n nach den Regeln der qualitativen Analyse, unter Anwendung der
Lösung einer größeren Durchschnittsprobe des zu prüfenden Bleies in verdünnter Salpetersäure. Aus der erzielten, zuvor filtrierten Lösung kann vor der weiteren Prüfung die Hauptmenge des Bleies durch Salzsäure ausgefällt werden.

Verbindungen des Bleies.

Das Blei liefert in den Lösungen seiner Verbindungen farblose, vornehmlich zweiwertige Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$; die vierwertigen, sehr unbeständigen Ionen $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ kommen hierbei kaum in Betracht.

Halogenverbindungen.

Das Blei vereinigt sich nur mit je zwei Atomen der Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor zu beständigen Verbindungen. Halogenverbindungen, die auf 1 At. Blei 4 At. Halogen enthalten, sind leicht zersetzlich.

Chlorblei, Bleichlorid: $PbCl^2$, findet sich in der Natur in kleinen, nadelförmigen Kristallen als Cotunnit in den Spalten des Vesuvs. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Kochen von fein verteiltem Blei oder Bleioxyd mit Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure oder von einem löslichen Chlormetall zu der konzentrierten wässerigen Lösung eines Bleisalzes (essigsaures Blei). In kaltem Wasser ist das Chlorblei schwer löslich (1 : 105,2 bei 16,5° nach Bell), leichter in kochendem Wasser (1 : 30), woraus es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln vom spezif. Gew. 5,8 kristallisiert. Salzsäurehaltiges Wasser löst weniger Chlorblei als reines Wasser. Erhitzt, schmilzt das Chlorblei (bei 498° C) und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Bei Weißglut ist es flüchtig. Das Chlorblei vereinigt sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu basischen Salzen (Oxychloriden),

von denen einige als Malerfarbe dienen. So z. B. Turners Gelb, sowie das Kasseler Gelb, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak bereitet wird. Das Oxychlorid: $PbO + PbCl^2$, findet sich in der Natur als Matlockit.

Bleitetrachlorid: $PbCl^4$, entsteht durch Eintragen von Bleisuperoxyd in kalte, rauchende Salzsäure oder durch Einleiten von Chlor in starke Salzsäure, in welcher $PbCl^2$ suspendiert ist. Chlorammonium scheidet aus der so erhaltenen gelben, vermutlich H^2PbCl^6 enthaltenden Lösung das Doppelsalz $(NH^4)^2PbCl^6$ in gelben, regulären Kristallen ab. Trägt man letztere Verbindung in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure ein, so scheidet sich das Bleitetrachlorid als ein leicht zersetzbares, bei — 15° C erstarrendes, gelbes Öl aus. Auf Zusatz von viel Wasser wird es, unter Abscheidung von PbO^2, zersetzt (Friedrich). Bleitetrachlorid zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Zinnchlorid.

Bromblei: $PbBr^2$, gleicht dem Chlorblei bezüglich der Darstellungsweise und der Eigenschaften. Glänzende, weiße Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Bleitetrabromid: $PbBr^4$, und Bleitetrajodid: PbJ^4, sind nur in Doppelverbindungen mit Chinolin bekannt, welche durch Einwirkung von KBr bzw. KJ auf die entsprechende Chlorverbindung entstehen (Claßen).

Jodblei: PbJ^2.

Molekulargewicht: 460,9 (*457,15 H = 1*).

(In 100 Tln., Pb: 44,89; J: 55,11.)

Syn.: *Plumbum jodatum*, Bleijodid.

Geschichtliches. Das Jodblei ist zuerst von Gay-Lussac (1813) dargestellt. Im arzneilichen Gebrauche ist dasselbe vorübergehend seit 1831 gewesen.

Darstellung. In eine Auflösung von 1 Tl. Bleinitrat in 20 Tln. Wasser gieße man unter Umrühren eine Lösung von 1 Tl. Jodkalium in 10 Tln. Wasser (Boullay):

$$\underset{(330,9)}{Pb(NO^3)^2} + \underset{(332,2)}{2KJ} = \underset{(460,9)}{PbJ^2} + 2KNO^3.$$

Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem, destilliertem Wasser gut auszuwaschen und bei mäßiger Wärme zu trocknen. An Stelle des Bleinitrats kann man auch Bleiacetat zur Darstellung von Jodblei verwenden, indem man 9 Tle. davon in 90 Tln. Wasser löst und diese zuvor mit wenig Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit in eine Lösung von 8 Tln. Jodkalium in 80 Tln. Wasser unter Umrühren eingießt. Man erleidet jedoch hierbei einen geringen Verlust an Jodblei, indem ein kleiner Teil desselben durch das gebildete Kaliumacetat in Lösung gehalten wird.

Eigenschaften. Das Jodblei bildet ein zitronengelbes Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich (1:1235), in kochendem Wasser schwer löslich (1:194) ist (Denot). Aus heißer, wässeriger Lösung oder aus einer Lösung in heißer, verdünnter Essigsäure kristallisiert das Jodblei in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Beim Erhitzen färbt sich das Jodblei zunächst dunkler, um schließlich bei höherer Temperatur zu einer braunschwarzen Flüssigkeit zu schmelzen, die beim Erkalten zu einer gelben, etwas grün schillernden Masse erstarrt. Bei Luftzutritt erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung von Joddämpfen, und Bildung von Bleioxyjodid von

wechselnder Zusammensetzung. Ammoniakgas verwandelt das Jodblei in eine weiße Verbindung: $PbJ^2 + 2NH^3$. Mit den Halogenverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich das Jodblei zu Doppelsalzen. Löst man Jodblei in kochender Chlorammoniumlösung, so scheiden sich beim Erkalten zunächst gelbe Nadeln von Bleijodidchlorid: $PbJ^2 + 2PbCl^2$, ab; aus der Mutterlauge resultieren dann beim Verdunsten weiße Kristalle von Bleijodid-Chlorammonium: $PbJ^2 + 4NH^4Cl + 2H^2O$ (Poggiale). Ein Bleijodidchlorid: $PbJ^2 + PbCl^2$, entsteht durch Lösen von PbJ^2 in kochender Salzsäure; gelbe, leicht zersetzliche Prismen (Labouré).

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken dienenden Jodbleies ergibt sich durch das Äußere und die vollständige Löslichkeit in kochender Salmiaklösung (1 Tl. PbJ^2, 2 Tle. NH^4Cl, 3 Tle. Wasser): Bleioxyjodid. Letztere Lösung liefert nach dem Ausfällen des Bleies durch Schwefelwasserstoff ein Filtrat, welches nach dem Verdampfen einen vollständig flüchtigen Rückstand hinterläßt: Alkalisalze usw.

Fluorblei: PbF^2, entsteht als weißes, schwer lösliches Pulver beim Zusammenbringen von Bleiacetatlösung mit Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies.

Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen:

Pb^2O: Bleisuboxyd oder Bleioxydul,
PbO: Bleioxyd,
Pb^2O^3: Bleisesquioxyd,
PbO^2: Bleisuperoxyd.

Eine weitere Sauerstoffverbindung des Bleies ist die Mennige: Pb^3O^4, welche man jedoch als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd oder von Bleisesquioxyd mit Bleioxyd oder als Bleiorthoplumbat auffaßt (s. dort).

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies ist bisher nur eine mit Sicherheit bekannt:

$Pb(OH)^2$: Bleihydroxyd.

Bleisuboxyd, Bleioxydul: Pb^2O. Das Bleisuboxyd entsteht als ein dunkelgraues Pulver, wenn Blei bei niederer Temperatur an der Luft geschmolzen wird: Bleiasche. Rein wird dasselbe als ein schwarzes Pulver erhalten durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf etwa 300° (Dulong, Pelouze). Bei Luftabschluß erhitzt, zerfällt das Bleisuboxyd in Bleioxyd und Blei, bei Luftzutritt erhitzt, geht es vollständig in Bleioxyd über.

Bleioxyd: PbO.

Molekulargewicht: 222,9 (*221,23 H = 1*).

(In 100 Tln., Pb: 92,82, O: 7,18.)

Syn.: *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, Bleiglätte, Silberglätte, Goldglätte, Glätte, Massicot.

Geschichtliches. Das Bleioxyd war ebenso wie das metallische Blei schon im Altertum bekannt. Bereits Dioscorides (1. Jahrh.) unterschied nach der Farbe Silber- und Goldglätte; erstere wurde zur Pflasterdarstellung empfohlen.

Das Bleioxyd findet sich nur sehr selten in der Natur (zu Zomelahuacan in Veracruz). Künstlich dargestellt, kommt es in zwei Formen zur Anwendung: als Massicot (gelbes, ungeschmolzenes, amorphes Bleioxyd), und als Bleiglätte, *Lithargyrum* (rotgelbes, geschmolzenes, kristallinisches Bleioxyd).

Darstellung. a) Massicot. Das gelbe, als Malerfarbe verwendete amorphe Bleioxyd wird im kleinen durch vorsichtiges Erhitzen von Bleicarbonat oder von Bleinitrat, technisch von metallischem Blei bei Luftzutritt bis zur schwachen Rotglut, und fortwährendem Entfernen der gebildeten Oxydschicht, erhalten.

b) Bleiglätte, *Lithargyrum*. Die Bleiglätte wird in großen Mengen als Nebenprodukt gewonnen bei der Gewinnung des Silbers durch Treibarbeit aus silberhaltigem Blei (s. Silber), wobei das geschmolzene Blei auf flachen Herden — Treibherden — durch einen heißen Luftstrom oxydiert wird. Zunächst wird hierbei ein grauschwarz gefärbtes Produkt: der Abstrich — durch Kupferoxyd und Oxyde anderer Metalle gefärbt — erzielt, welches so lange entfernt wird, bis die helle Farbe der erkalteten Bleiglätte eine genügende Reinheit derselben anzeigt. Alsdann sammelt man die abfließenden Massen, pulvert und schlämmt sie nach dem Erkalten.

Eigenschaften. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder gelbrotes, schweres Pulver, welches beim Erwärmen eine braunrote Färbung annimmt. Bei Rotglut schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig-kristallinischen, aus glänzenden, meist blätterigen Kristallen bestehenden Masse. Erfolgt die Abkühlung rasch, so resultieren gelbe, dem rhombischen System angehörende Kristalle vom spezif. Gew. 9,3: die sogenannte Silberglätte; erfolgt die Abkühlung dagegen langsam, so entsteht mehr oder weniger rotes Bleioxyd in Form von quadratischen Tafeln vom spezif. Gew. 9,15: die sogenannte Goldglätte. Das kristallisierte Bleioxyd ist somit dimorph. Das gelbe Bleioxyd kann schon durch Druck oder Reibung in das rote verwandelt werden. Dagegen wird das rote Bleioxyd zu gelbem, wenn es nahe zum Schmelzen erhitzt oder geschmolzen wird.

Die beiden Formen des kristallisierten Bleioxyds lassen sich auch in folgender Weise erhalten: Aus der Lösung von 1 Tl. trockenen Bleihydroxyds in 5 Tln. geschmolzenen Kaliumhydroxyds scheidet sich beim raschen Erkalten gelbes, beim sehr langsamen Abkühlen rotes Bleioxyd aus. Löst man ferner 1 Tl. trockenen Bleihydroxyds in einer siedenden Lösung von 7 Tln. Kalihydrat in 14 Tln. Wasser (im Silbertiegel), so scheiden sich beim Erkalten schöne Kristalle des gelben Bleioxyds aus. Trägt man dagegen überschüssiges Bleihydroxyd in eine siedende Lösung von 3 Tln. Natronhydrat in 4 Tln. Wasser und erhält die Mischung einige Zeit im Sieden, so geht das zunächst gebildete gelbe Bleioxyd vollständig in das rote über. Dem gelben Bleioxyd scheint die Formel Pb^3O^3, dem roten Bleioxyd Pb^6O^6 zuzukommen (Geuther).

In Wasser ist das Bleioxyd nur sehr wenig löslich, immerhin erteilt es jedoch demselben eine schwach alkalische Reaktion, nament-

in es damit gekocht oder unter Druck erhitzt wird. Glycerin, - und Zuckerlösungen nehmen mehr Bleioxyd auf, namentlich Wärme, als Wasser. Aus Ammoniaksalzen macht Bleioxyd ak frei. In Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure ist oxyd leicht löslich, ebenso in Kalium- und Natriumhydroxyd- Beim Aufbewahren nimmt es aus der Luft Wasser und Kohlen-ahydrid auf und geht infolgedessen zum Teil in Basisch-Blei-t über; die Bleiglätte ist daher in wohl verschlossenen Gefäßen wahren, bezüglich vor dem Gebrauch durch schwaches Glühen ohlensäureanhydrid und Wasser zu befreien.

ie Bleiglätte dient zur Herstellung von Kristallglas, von Öl-on, von Bleipflaster, zur Glasur von Tonwaren usw.

Prüfung. Eine Probe der Bleiglätte (4 g) löse sich beim allmählichen tragen in ein erwärmtes Gemisch gleicher Teile Salpetersäure von 25 Proz. Wasser (je 10 g) ohne, oder doch nur mit kaum bemerkbarem Auf-en: Basisch-Bleicarbonat —, vollständig, oder doch fast vollständig auf: Eisenoxyd, Bleisulfat, Bleisuperoxyd. Ein brauner, auf Zusatz von Oxalsäure verschwindender unlöslicher Rückstand weist auf die An-neit von Mennige hin. Der Glühverlust soll nach der *Pharm. germ.*, , höchstens 1 Proz. betragen; hiernach würde ein Gehalt von etwa . Basisch-Bleicarbonat gestattet sein.

Zink, Eisen, Calciumverbindungen. Die auf obige Weise omnene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie, nach der Verdünnung Wasser, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit worden ist, auf Zusatz von Ammoniak kaum verändert: Eisen, Zink —, ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine Trübung oder Fällung: Calciumverbindungen.

Kupfer. Ein anderer Teil obiger salpetersaurer Lösung liefere nach dem Übersättigen mit Ammoniak kein blau gefärbtes Filtrat, ebensowenig werde durch Digestion einer Probe der fraglichen Bleiglätte (etwa 5 g) mit Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung eine blau gefärbte Lösung erzielt. Die *Pharm. germ., Ed. IV,* gestattet einen geringen Kupfergehalt.

Metallisches Blei. 5 g der zu prüfenden Bleiglätte mit 5 g Wasser angeschüttelt und dann mit 20 g Essigsäure von 30 Proz. (*Acetum concentratum*) in einem Reagenzglase bis zum Verschwinden der Glätte gekocht, dürfen nach der Verdünnung mit Wasser nur einen sehr geringen, bei Besichtigung mit der Lupe sich als metallisches Blei erweisenden grauen Absatz geben (nicht über 1 Proz.).

Nitrat und Nitrit. Ein Teil obiger Lösung in verdünnter Essigsäure werde mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Mischung mit Ferrosulfatlösung überschichtet: es trete weder sofort, noch nach einiger Zeit eine braune Zone auf. Nitrite. 1 g Bleioxyd werde in einem Gemisch von 5 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure von 30 Proz. ohne Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert, mit Wasser stark verdünnt und mit etwas Jodkaliumstärkelösung versetzt: es trete sofort keine Blaufärbung ein.

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat: $Pb(OH)^2$ [1]), wird als ein weißer, flockiger Niederschlag durch Fällung einer wässerigen Lösung von Bleinitrat

[1]) Nach Schaffner $Pb^2(OH)^2$ oder $2PbO + H^2O$.

mit Ammoniak oder von Bleiacetat mit Kali- oder Natronlauge erhalten. In letzterem Falle ist jedoch ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden und daher nur so viel davon zuzufügen, bis die Mischung stark alkalisch reagiert. In Wasser ist das Bleihydroxyd nur wenig löslich, leicht löslich dagegen, infolge Bildung der Ionen $PbO^{2''}$ und $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, in Kali- und Natronlauge als $Pb(OK)^2$ und $Pb(ONa)^2$, nicht aber in Ammoniakflüssigkeit. Beim Kochen der Lösung des Bleihydroxyds in Natron- oder Kalilauge scheidet sich je nach der Konzentration der letzteren gelbes oder rotes Bleioxyd aus (s. oben). Wird die Mutterlauge hiervon längere Zeit im offenen Glase sich selbst überlassen, so scheidet sich die Verbindung $2PbO + H^2O$ in farblosen, glänzenden Kristallen aus.

Bleisesquioxyd: Pb^2O^3, Bleimetaplumbat: $Pb.PbO^3$, scheidet sich allmählich als ein rötlichgelbes Pulver ab beim Vermischen einer kalten Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge mit einer Lösung von Natriumhypochlorit (Winkelblech). Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Bleisesquioxyd Bleisuperoxyd und Bleioxydsalze.

Bleisuperoxyd: PbO^2, kommt in der Natur als Plattnerit oder Schwerbleierz nur selten fertig gebildet vor. Als dunkelbraunes Pulver bleibt dasselbe zurück, wenn man Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt und alsdann das in Lösung gegangene Bleinitrat (s. S. 739) durch Auswaschen entfernt (Priestley). Auch durch Kochen von Chlorblei- oder von Bleiacetatlösung mit Chlorkalklösung, sowie beim Schmelzen von 4 Tln. Bleioxyd mit 8 Tln. Kaliumnitrat und 1 Tl. Kaliumchlorat, ferner beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 8 Tln. Bleiacetat, gelöst in 20 Tln. Wasser, mit 7 Tln. Soda, gelöst in 15 Tln. Wasser, wird Bleisuperoxyd erhalten. Bei der Elektrolyse alkalischer Bleisalzlösungen resultiert Bleisuperoxyd als braunschwarze, schuppig kristallinische Masse. Auch bei der Elektrolyse von Bleinitratlösung oder von Bleisulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure[1]) wird Bleisuperoxyd gebildet.

Technisch wird dasselbe jetzt auf elektrolytischem Wege dargestellt. In eine durch ein Diaphragma geteilte Zersetzungszelle wird zu diesem Zwecke in den Anodenraum Bleiglätte, die mit Wasser angeschlämmt ist, in den Kathodenraum Kochsalzlösung gebracht. Bei der Elektrolyse wird hierbei, unter Wasserstoffentwickelung, intermediär Bleioxydnatrium: $Pb(ONa)^2$,

---

[1]) Diese Bildung von PbO^2 ist von Bedeutung für die Ladung der Akkumulatoren, mit Hilfe derer man elektrische Energie in großem Umfange aufspeichern und dieselbe dann nach Belieben verwenden kann. Hängt man in verdünnte Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,15 bis 1,20 Bleiplattenpaare, von denen die eine (+) mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überzogen ist, und verbindet je die positiven und negativen Platten miteinander, so erhält man ein galvanisches Element, welches nach Verbindung der Pole durch einen Schließungsdraht einen elektrischen Strom liefert. Die Reaktion, welche die Energie für diesen Strom liefert, kommt durch die Gleichung:

$$Pb + PbO^2 + 2H^2SO^4 = 2PbSO^4 + 2H^2O,$$

zum Ausdruck. Nach einer bestimmten Arbeitszeit erschöpfen sich jedoch die Plattenpaare, so daß sie keinen Strom mehr liefern. Leitet man alsdann einen elektrischen Strom derartig durch die Plattenpaare, daß derselbe bei der +-Bleisuperoxydplatte eintritt und von da durch die Schwefelsäure zu der —-Bleiplatte gelangt, so wird obige Reaktion umgekehrt, indem sich auf der +-Platte wieder PbO^2, auf der —-Platte schwammiges Blei abscheidet und so der Akkumulator zu neuer Wirkung wieder „geladen" wird:

$$2PbSO^4 + 2H^2O = Pb + PbO^2 + 2H^2SO^4.$$

gebildet, welches durch das gleichzeitig entstandene Chlor alsdann in PbO^2 übergeführt wird (Fabrik Grießheim):

$$Pb(ONa)^2 + 2Cl = PbO^2 + 2NaCl.$$

Das Bleisuperoxyd bildet ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver oder braunschwarze Schuppen vom spezif. Gew. 9,4. Salpetersäure greift Bleisuperoxyd nicht an, ebensowenig Essigsäure; Salzsäure führt es in der Kälte in Bleitetrachlorid (s. S. 733), in der Wärme unter Entwickelung von Chlor in Chlorblei über. Für sich oder mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt das Bleisuperoxyd Sauerstoff, indem es zunächst in Mennige und schließlich in Bleioxyd, bzw. Bleisulfat übergeführt wird. Beim Kochen mit sehr konzentrierter Kalilauge löst sich das Bleisuperoxyd auf zu bleisaurem Kalium, Kaliummetaplumbat: $K^2PbO^3 + 3H^2O$; letzteres scheidet sich beim Erkalten, bzw. beim Verdunsten der Lösung im Vakuum in farblosen, dem Kaliumstannat: $K^2SnO^3 + 3H^2O$, ähnlichen Kristallen aus (Frémy, Seidel). Fügt man zu der Lösung des Kaliumplumbats eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von $Pb^2O^3 + H^2O$ aus, der beim schwachen Erwärmen in rotes Pb^3O^4 übergeht (Frémy). Aus wässeriger Jodkaliumlösung scheidet Bleisuperoxyd Jod aus, unter gleichzeitiger Bildung von Bleioxyd und Kaliumhydroxyd.

Das Bleisuperoxyd wirkt stark oxydierend. Schwefel und organische Verbindungen werden beim Zusammenreiben damit entzündet. Das Bleisuperoxyd dient daher als Oxydationsmittel, sowie in der Zündwarenindustrie (gemengt mit Bleinitrat): oxydierte Mennige.

Der Gehalt des käuflichen Bleisuperoxyds an PbO^2 kann jodometrisch, ähnlich wie der Gehalt des Braunsteins an MnO^2, s. dort, ermittelt werden. Dasselbe enthalte keine wasserlöslichen Bestandteile und sei frei von Salpetersäure, Chlor und Schwefelsäure. Zur Prüfung hierauf erwärme man 2 g des Bleisuperoxyds mit Sodalösung, filtriere und prüfe das Filtrat. Vgl. auch Mennige, S. 740.

Bleisäure, Metableisäure: H^2PbO^3, entsteht als blauschwarze Masse bei der Elektrolyse einer schwach natronhaltigen Bleiacetatlösung oder weinsauren Bleioxydkaliumlösung (Wernicke). Die Alkalisalze der Metableisäure (s. auch oben) entstehen beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 1 Mol. Alkalicarbonat und 1 Mol. Bleioxyd in einem starken Luftstrome zur Rotglut. Natriummetaplumbat: $Na^2PbO^3 + 4H^2O$, resultiert als weiße, kristallinische Masse, wenn Bleioxyd mit Wasser zu einem Brei angerührt und dieser dann mit Natriumsuperoxyd versetzt wird.

Die der Orthokohlensäure, Orthokieselsäure und Orthozinnsäure entsprechende Orthobleisäure: H^4PbO^4, ist besonders in ihrem Baryum-, Strontium- und Calciumsalz bekannt. Dieselben entstehen durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Mol. PbO mit 2 Mol. der Hydroxyde oder Carbonate der alkalischen Erdmetalle bei Luftzutritt zur Rotglut (Kassner). Die Alkalisalze der Orthobleisäure entstehen beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 2 Mol. Alkalicarbonat und 1 Mol. Bleioxyd in einem starken Luftstrome zur Rotglut. Diese „Orthoplumbate" sind in Wasser unlöslich. Durch Salzsäure werden sie unter Chlorentwickelung, durch Oxysäuren unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt.

Das Calciumorthoplumbat: Ca^2PbO^4, welches ein schweres, gelbrotes Pulver bildet, ist zur Darstellung von Sauerstoff und von Ätzkali empfohlen worden, da es durch Einwirkung von Kaliumcarbonat: Kaliumhydroxyd, Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat liefert. Letztere beiden Verbindungen liefern nach dem Auswaschen und Trocknen beim schwachen

Glühen Sauerstoff, Bleioxyd und unverändertes Calciumcarbonat, woraus durch Glühen im Luftstrome Calciumorthoplumbat regeneriert werden kann. Durch Erhitzen in einem CO^2-Strome zerfällt das Calciumorthoplumbat unter Abgabe von Sauerstoff:

$$Ca^2PbO^4 + 2CO^2 = 2CaCO^3 + PbO + O.$$

Der Rückstand kann dann durch Erhitzen im Luftstrome in Ca^2PbO^4 zurückverwandelt werden (Sauerstoffdarstellung nach Kassner). Wird das wasserfreie Calciumorthoplumbat mit Wasser zu einem Brei angerührt, so geht es in die gelblich-weiße Verbindung $Ca^2PbO^4 + 4H^2O$ über. Letztere wird bei 25° C in Calciummetaplumbat: $CaPbO^3$, Calciumhydroxyd und Wasser gespalten: bei 500° C geht jedoch der Trockenrückstand, unter Abgabe von H^2O, wieder in Ca^2PbO^4 über (Kassner).

Mennige.

(In 100 Tln., Pb: 90 bis 91,0, O: 9,0 bis 10,0.)

Syn.: *Minium, Sandix, Plumbum oxydatum rubrum,* rotes Bleioxyd, Pariser Rot.

Geschichtliches. Auch das rote Bleioxyd war bereits im Altertum als Minium bekannt, wurde jedoch häufig mit dem Zinnober verwechselt. In größerem Umfange wurde die Mennige im 14. Jahrhundert in Italien dargestellt und von dort nach Deutschland usw. gebracht.

Unter obigem Namen ist ein schön ziegelrot gefärbtes, schweres Pulver von nicht ganz konstanter Zusammensetzung im Gebrauche. Als wesentlicher Bestandteil desselben ist ein Oxyd von der Zusammensetzung Pb^3O^4 zu betrachten. Diese Verbindung: Pb^3O^4, ist jedoch nicht als ein eigentümliches Oxyd des Bleies, sondern entweder als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd: $PbO + Pb^2O^3$, oder von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2PbO + PbO^2$, oder vielleicht auch als Salz der Orthobleisäure: $Pb^2.PbO^4$, aufzufassen. Einige Mennigesorten scheinen auch eine Verbindung Pb^4O^5 zu enthalten.

Darstellung. Die Mennige wird im großen (besonders in England) durch vorsichtiges, längeres Erhitzen von gelbem Bleioxyd (Massicot) in Flammenöfen auf 300 bis 450° erhalten. Hierbei ist ein steter Zutritt der Luft, ein häufiges Umrühren und ein genaues Innehalten der Temperatur erforderlich. Bisweilen verwandelt man auch geschmolzenes reines Blei in Flammenöfen durch Luftzutritt zunächst in ungeschmolzenes gelbes Bleioxyd (s. S. 735) und führt dieses dann, nach dem Schlämmen, in obiger Weise in Mennige über. Auch aus Bleiweiß wird in ähnlicher Weise Mennige gewonnen.

Eigenschaften. Die Mennige bildet ein schön ziegelrotes, in Wasser unlösliches, schweres Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Das spezifische Gewicht der Mennige beträgt nahezu 9,0. Bei höherer Temperatur gibt die Mennige Sauerstoff ab, und es bleibt Bleioxyd zurück. In Salpetersäure löst sich die Mennige teilweise unter Bildung von Bleinitrat: $Pb(NO^3)^2$, und Zurücklassung von braunem Bleisuperoxyd: PbO^2:

$$Pb^3O^4 + 4HNO^3 = 2Pb(NO^3)^2 + PbO^2 + 2H^2O.$$

Auf Zusatz von Oxalsäure oder Zucker tritt vollständige Lösung ein (siehe unten). Ähnlich wie Salpetersäure wirken auch kleinere Mengen von Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie Chlor- und Bromwasser:

$$Pb^3O^4 + 4HCl = 2PbCl^2 + PbO^2 + 2H^2O$$
$$Pb^3O^4 + 2Br = PbBr^2 + 2PbO^2.$$

Überschüssige Salzsäure entwickelt daraus beim Erwärmen Chlor:

$$Pb^3O^4 + 8HCl = 2Cl + 3PbCl^2 + 4H^2O.$$

Konzentrierte Essigsäure löst die Mennige vollständig auf zu Bleiacetat und Bleisuperoxydacetat. Bei längerem Stehen, sowie auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung Bleisuperoxyd aus. Auch in mäßig konzentrierter Phosphorsäure ist die Mennige löslich. Auf Jodkalium wirkt Mennige weniger stark ein als das Bleisuperoxyd (s. S. 738). Am Licht nimmt die Mennige eine braune Farbe an.

Die Mennige dient als Malerfarbe (**Pariser Rot**), als Zusatz zu Glasflüssen, zur Herstellung von Glasuren, Kitten usw.

Prüfung. Die Mennige (4 g), in kleinen Mengen in ein erwärmtes Gemisch aus Salpetersäure und Wasser (je 10 g) zu gleichen Teilen eingetragen, scheide zunächst braunes Bleisuperoxyd ab, welches jedoch auf Zusatz von etwas Oxalsäure oder von etwas Zucker unter Aufbrausen vollständig oder wenigstens nahezu vollständig (bis auf 1,5 Proz.) gelöst wird. (Für 1 g Minium sind 0,2 bis 0,3 g Oxalsäure oder Zucker genügend.) Ein hierbei verbleibender beträchtlicher Rückstand weist auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Sand, Bleisulfat, Eisenoxyd usw., hin. Das durch die Salpetersäure zunächst abgeschiedene Bleisuperoxyd: PbO^2, wirkt oxydierend auf die zugesetzte Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, bezüglich den Zucker ein und verwandelt sich infolgedessen in Bleioxyd: PbO, welches dann von der verdünnten Salpetersäure gelöst wird:

$$PbO^2 + C^2H^2O^4 = PbO + 2CO^2 + H^2O$$
$$PbO + 2HNO^3 = Pb(NO^3)^2 + H^2O.$$

Die Prüfung der Mennige auf Kupfer, Eisen, Kalk ist mit obiger Lösung, entsprechend der Prüfung des Bleioxyds, auszuführen. An Wasser gebe die Mennige nichts ab.

Verbindungen des Bleies mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Bleisulfat: $PbSO^4$, findet sich in der Natur als **Vitriolbleierz** oder **Anglesit** in wasserfreien, rhombischen Kristallen vom spezif. Gew. 6,3. Dasselbe ist isomorph mit dem Baryum- und dem Strontiumsulfat. Künstlich wird das Bleisulfat als ein schwerer, weißer Niederschlag durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen schwefelsauren Salze erhalten. In Wasser und in verdünnten Säuren ist das Bleisulfat nur wenig löslich, etwas mehr löst es sich in heißer, konzentrierter Schwefelsäure. Aus dieser Lösung scheidet sich zunächst $PbSO^4$, aus den Mutterlaugen, bei längerem Stehen an feuchter Luft, $[PbSO^4 + H^2SO^4 + H^2O]$ in Kristallen aus. Leicht löslich ist es dagegen in einem Gemisch von Weinsäure und überschüssigem Ammoniak, sowie in Kali- und Natronlauge.

Das in der Färberei und Kattundruckerei usw. als Nebenprodukt gewonnene Bleisulfat wird meist wieder auf Blei verarbeitet. Bisweilen dient

es auch als Zusatz zu Bleiweiß, sowie zur Darstellung von Bleiglas und von Bleipräparaten.

Bleinitrat: $Pb(NO^3)^2$.

Molekulargewicht: 330,9 *(328,49 H = 1)*.

(In 100 Tln., PbO: 67,36, N^2O^5: 32,64.)

Syn.: *Plumbum nitricum, Plumbum oxydatum nitricum,* salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Blei.

Geschichtliches. Bleinitrat findet bereits 1595 in der Alchymia von Libavius Erwähnung.

Darstellung. 23 Tle. reiner offizineller Salpetersäure von 25 Proz. werden mit 23 Tln. destillierten Wassers verdünnt, das Gemisch in einem Kolben oder in einer Porzellanschale im Dampfbade erwärmt und in die heiße Flüssigkeit 10 Tle. Bleioxyd (*Lithargyrum*) in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung ist alsdann zu filtrieren und, nach Zusatz von etwas Salpetersäure, zur Kristallisation beiseite zu setzen. Die Kristalle werden gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Fließpapier getrocknet; die Mutterlauge kann zur weiteren Kristallisation eingedampft werden. An Stelle von 10 Tln. Bleioxyd kann man auch 11,5 Tle. Bleiweiß oder 9,3 Tle. granulierten Bleies in obiger Salpetersäuremenge auflösen:

$$\underset{(222,9)}{PbO} + \underset{(504 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{2HNO^3} = \underset{(330,9)}{Pb(NO^3)^2} + H^2O$$

$$\underset{\text{Bleiweiß}}{[2PbCO^3 + Pb(OH)^2]} + 6HNO^3 = 3Pb(NO^3)^2 + 2CO^2 + 4H^2O$$

Eigenschaften. Das Bleinitrat kristallisiert in großen, wasserfreien, regulären, meist oktaedrischen Kristallen vom spezif. Gew. 4,5. Es ist isomorph mit dem Baryum- und Strontiumnitrat. In reinem Wasser löst sich das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 2 Tln., weniger in Salpetersäure enthaltendem Wasser, gar nicht in konzentrierter Salpetersäure und in starkem Alkohol. Bei Rotglut schmilzt das Bleinitrat und zerfällt dabei in Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (s. S. 342). Die wässerige Lösung des Bleinitrats, welche infolge hydrolytischer Spaltung sauer reagiert, löst beim Kochen Bleioxyd in reichlicher Menge auf, unter Bildung von schwer löslichen basischen Salzen. Beim Kochen von Bleinitratlösung mit fein verteiltem Blei entstehen Gemenge von Basisch-Bleinitrat und gelb, rot, auch grün gefärbtem Basisch-Bleinitrit von wechselnder Zusammensetzung. Das Bleinitrat dient zur Darstellung anderer Bleiverbindungen, zur Bereitung von Beizen in der Färberei und Kattundruckerei, sowie in der Zündwarenindustrie usw.

Prüfung. Das Salz sei vollkommen farblos und in 2 Tln. Wasser vollkommen klar löslich. Diese Lösung werde auf Kupfer und Eisen geprüft, wie es unter Bleioxyd angegeben ist. Die durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite wässerige Lösung hinterlasse beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand.

Bleiphosphat: $Pb^3(PO^4)^2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Vermischen von Bleiacetat- mit Natriumphosphatlösung, jedoch so, daß erstere im Überschuß verbleibt. Die Verbindung $PbHPO^4$ scheidet sich als glänzendweißer, kristallinischer Niederschlag ab, wenn man zu kochender Bleinitratlösung Phosphorsäure setzt. In Verbindung mit Chlorblei kommt das Bleiphosphat als Grün- oder Braunbleierz oder Pyromorphit: $3Pb^3(PO^4)^2 + PbCl^2$, in hexagonalen, mit dem Apatit isomorphen Kristallen in der Natur vor.

Die Arsenate des Bleies gleichen den Phosphaten in der Darstellung und in der Zusammensetzung. Die Verbindung $3 Pb^3(AsO^4)^2 + PbCl^2$ findet sich natürlich als Mimetesit; sie ist isomorph mit Pyromorphit.

Bleiarsenit scheidet sich als weißer Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung aus beim Vermischen von Bleiacetat- und Kaliumarsenitlösung.

Bleiantimoniat: $Pb^3(SbO^4)^2 + 4 H^2O$, kommt als seltenes Mineral von gelber Farbe in Nertschinsk (Sibirien), mit $10 H^2O$ von weißer Farbe in Cornwall vor. Aus Bleiantimoniat besteht auch das in der Ölmalerei verwendete Neapelgelb oder Antimongelb. Zu dessen Darstellung erhitzt man ein inniges Gemenge aus 1 Tl. Brechweinstein, 2 Tln. Bleinitrat und 4 Tln. Chlornatrium zwei Stunden lang bei mäßiger Wärme in einem hessischen Tiegel, so daß die Masse zuletzt in Fluß gerät. Nach dem Erkalten wird die Masse zerstoßen und das Kochsalz ausgelaugt (K. Brunner).

Bleiborat entsteht in wechselnder Zusammensetzung beim Vermischen von Bleinitrat und Boraxlösung.

Bleicarbonat: $PbCO^3$.

Molekulargewicht: 266,9.

(In 100 Tln., PbO: 83,59, CO^2: 16,41.)

Syn.: *Plumbum carbonicum*, *Plumbum oxydatum carbonicum*, *Plumbum carbonicum neutrale*, kohlensaures Bleioxyd, neutrales kohlensaures Bleioxyd, kohlensaures Blei.

Das neutrale Bleicarbonat findet sich in der Natur als Weißbleierz oder Cerussit in glänzenden, durchsichtigen, dem Aragonit isomorphen rhombischen Kristallen vom spezif. Gew. 6,5 bis 6,6.

Darstellung. Künstlich wird das neutrale Bleicarbonat für arzneiliche Zwecke erhalten durch Eingießen einer Auflösung von 10 Tln. Bleiacetat in 100 Tln. Wasser unter Umrühren in eine Lösung von 3 Tln. Ammoniumcarbonat in 30 Tln. Wasser. Der hierbei entstehende weiße Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und zwischen Fließpapier bei mäßiger Wärme getrocknet (Bette).

Kalium- und Natriumcarbonat fällen aus Bleisalzlösungen nur basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine verschiedene ist.

Das in obiger Weise bereitete Präparat bildet ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, dessen Reinheit wie die des Bleiweißes zu prüfen ist.

Bleiweiß.

Syn.: *Cerussa*, *Plumbum hydrico-carbonicum*, *Plumbum carbonicum basicum*, basisch kohlensaures Blei, basisch kohlensaures Bleioxyd, Basisch-Bleicarbonat.

(PbO: 86,0 bis 86,5, CO^2: 11,3 bis 11,5, H^2O: 2,2 bis 2,5.)

Geschichtliches. Das Bleiweiß war schon im Altertum als solches bekannt, wurde jedoch häufig mit Bleiacetat verwechselt. Als Bleicarbonat wurde es erst von Bergmann 1774 erkannt.

Das unter dem Namen Bleiweiß im ausgedehnten Maße als Malerfarbe verwendete Präparat ist ein Basisch-Bleicarbonat, dessen Zu-

sammensetzung keine ganz konstante ist. In den meisten Fällen entspricht dieselbe der Formel [$2\,PbCO^3 + Pb(OH)^2$]. Eine Verbindung von letzterer Zusammensetzung resultiert in perlmutterglänzenden Blättchen, beim Erhitzen von Basisch-Bleiacetatlösung mit Harnstoff auf 130° (Bourgeois). Auch der Hydrocerussit von Longban in Schweden besitzt diese Zusammensetzung.

Darstellung. Die technische Gewinnung des Bleiweißes geschieht nach verschiedenen Methoden, welche jedoch alle darauf basieren, daß man Basisch-Bleiacetat durch Kohlensäure zerlegt.

a) Das älteste, holländische Verfahren besteht darin, daß man dünne, spiralig aufgerollte Bleiplatten derartig in glasierte, zum Teil mit Essig angefüllte Töpfe bringt, daß sie nicht in den Essig eintauchen, diese Töpfe dann mit einer Bleiplatte lose verschließt und sie reihenweise längere Zeit in sich zersetzende Lohe oder auch in Pferdemist einbettet. Das Blei wird hierbei unter dem gleichzeitigen Einflusse von Luft und der durch die entwickelte Wärme verdampfenden Essigsäure zunächst in Basisch-Bleiacetat verwandelt, welches alsdann durch das Kohlensäureanhydrid, das sich aus der Lohe oder dem Pferdemist — in letzterem Falle neben Ammoniumcarbonat — entwickelt, in Basisch-Bleicarbonat verwandelt wird. Hierdurch wird wieder Essigsäure frei gemacht, die dann von neuem Basisch-Bleiacetat erzeugt. Das gebildete Bleiweiß bleibt an der Oberfläche der Bleiplatten haften und wird durch Abklopfen davon getrennt. Die beim Aufrollen der Bleiplatten direkt abfallenden schieferartigen Bleiweißplatten, ebenso die vollständig in Bleiweiß umgewandelten Bleiplatten werden direkt als Schieferweiß in den Handel gebracht.

b) Nach dem englischen Verfahren mischt man 100 Tle. Bleiglätte mit 1 Tl. Bleiacetat und wenig Wasser, und leitet durch das feuchte Gemisch, welches durch eine Rührvorrichtung in Tonnen oder Trögen umgerührt wird, Kohlensäureanhydrid. Durch Wechselwirkung von Bleioxyd, Bleiacetat und Wasser wird auch hier zunächst Basisch-Bleiacetat gebildet, welches durch das einströmende Kohlensäureanhydrid in Basisch-Bleicarbonat und freie Essigsäure verwandelt wird, die ihrerseits mit einer neuen Menge von Bleioxyd wieder Basisch-Bleiacetat bildet. Die Wirkung des Bleiacetats ist in gewissem Sinne eine katalytische, die Bildung des Bleiweißes beschleunigende, da auch ohne dasselbe, wenn auch sehr langsam, unter diesen Bedingungen Bleiweiß entsteht.

c) Nach der französischen Methode löst man so viel als möglich Bleiglätte in Essig auf und zerlegt das so gebildete Basisch-Bleiacetat durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches durch Verbrennen von Koks gewonnen wird. Die von dem abgeschiedenen Bleiweiß getrennte, essigsäurehaltige Flüssigkeit wird alsdann von neuem zum Auflösen von Bleiglätte verwendet.

d) Das deutsche oder österreichische Verfahren, welches 1759 zuerst in Klagenfurt fabrikmäßig benutzt wurde, besteht darin, daß man gleichzeitig Luft, Kohlensäureanhydrid, Wasser- und Essigdämpfe bei 50 bis 60° in Kammern einleitet, in denen umgebogene, dünne Bleiplatten in großer Zahl aufgehängt sind. Der Prozeß ist hierbei ein ähnlicher, wie bei dem holländischen Verfahren.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Bleiweiß wird mit Wasser fein zermahlen, geschlämmt und schließlich getrocknet.

Kleine Mengen von Bleiweiß werden auch aus Bleisulfat, welches in der Färberei bei der Beizedarstellung als Abfall resultiert, dadurch bereitet,

daß man dasselbe durch Erhitzen mit einer berechneten Menge Natronlauge zunächst in Basisch-Bleisulfat: $2PbSO^4 + Pb(OH)^2$, verwandelt und letzteres dann durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung in Basisch-Bleicarbonat: $2PbCO^3 + Pb(OH)^2$, überführt.

Die elektrolytischen Methoden haben sich zur Bleiweißgewinnung bisher nicht eingebürgert, z. B. die Elektrolyse einer Natrium- und Ammoniumnitratlösung mit Bleielektroden, unter Einleiten von CO^2 (Tibbits).

Eigenschaften. Das Bleiweiß bildet ein blendendweißes, schweres, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver, welches wegen seiner Farbe und seiner stark deckenden Eigenschaften als Malerfarbe ausgedehnte Verwendung findet. Das neutrale Bleicarbonat deckt ungleich weniger als das basische Salz, welches von allen weißen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Letztere wird jedoch wesentlich von der Bereitungsweise beeinflußt; das nach dem holländischen Verfahren bereitete Bleiweiß wird wegen seiner Deckkraft am meisten geschätzt. Bei 100° verliert das zuvor über Schwefelsäure getrocknete Bleiweiß nicht an Gewicht; bei 155° gibt es Wasser und gegen 200° Kohlensäureanhydrid ab, so daß als Rückstand schließlich Bleioxyd verbleibt.

Prüfung. Das Bleiweiß besitze eine rein weiße Farbe. Beim Eintragen desselben in kleinen Portionen in Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und zuvor erwärmt worden ist, oder beim Eintragen in verdünnte, erwärmte Essigsäure löse sich dasselbe unter Aufbrausen vollständig oder wenigstens bis auf 1 Proz. Rückstand auf. Beimengungen von Baryum-, Calcium-, Bleisulfat bleiben hierbei ungelöst zurück. Die mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure erzielte Lösung werde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig von Blei befreit und das Filtrat mit Natriumcarbonatlösung übersättigt. Es entstehe kein von Zink-, Calcium-, Baryum- oder Eisenverbindungen herrührender Niederschlag.

Beim Glühen in einem Porzellantiegel hinterlasse das Bleiweiß mindestens 85 Proz. Rückstand: Bleioxyd.

Das sogenannte Kremserweiß, Kremnitzer Weiß oder Silberweiß, ist ein sehr feines Bleiweiß, welches mit Gummiwasser angerührt und zu tafelförmigen Stücken gepreßt ist. Als Hamburger Weiß, Holländer Weiß, Venetianisches Weiß werden Gemenge aus Bleiweiß und Baryumsulfat bezeichnet.

Schwefelblei: PbS, kommt, wie bereits im Altertum bekannt war, sehr verbreitet in der Natur als Bleiglanz vor, und zwar entweder in stark glänzenden, bleigrauen Kristallen (meist Würfel mit Oktaderflächen), oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel oder durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Wird zu letzterer Bereitungsweise salpetersäurehaltige Bleinitratlösung verwendet, so erfolgt die Abscheidung in schwarzen, mikroskopischen Würfeln. Salzsäure greift das Schwefelblei wenig an, verdünnte Salpetersäure löst es beim Erwärmen als Bleinitrat, konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in Bleisulfat. Bei Luftabschluß erhitzt, schmilzt das Schwefelblei bei Rotglut; in einem Strome von Kohlensäureanhydrid oder Wasserstoff erhitzt, sublimiert es in Würfeln. Durch Zusammenschmelzen

mit Blei kann das Schwefelblei in die Verbindungen Pb^2S und Pb^4S verwandelt werden.

Fein gemahlener Bleiglanz ist als Glasurerz oder Alquifoux zum Glasieren von Töpferwaren im Gebrauche.

Thallium, Tl.

Atomgewicht 204,1 (*202,6 H = 1*), ein- und dreiwertig.

Das Thallium ist im Jahre 1861 von Crookes in dem Flugstaube, welcher sich bei dem Rösten der Schwefelkiese absetzt, sowie in dem Schlamme der Bleikammern, mit Hilfe der Spektralanalyse (zuerst in Tilkerode am Harz) aufgefunden worden.

Das Thallium findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor. Am reichsten daran ist der Crookesit, ein seltenes, aus Thallium (16 bis 18 Proz.), Kupfer, Silber und Selen bestehendes Mineral. In kleinen Mengen findet sich das Thallium in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen und Zinkblenden vor, aus denen es beim Rösten in den Flugstaub und auch in den Schlamm, welcher sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken absetzt, gelangt. Auch in einzelnen Mineralwässern, wie z. B. in dem Wasser der Nauheimer und Dürrenberger Saline, sowie im Sylvin und Carnallit von Kalusz in Galizien, ist Thallium gefunden worden.

Behufs Darstellung des Thalliums wird der thalliumhaltige Flugstaub oder Schlamm mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus der geklärten und eingedampften Lösung das Thallium dann zunächst durch Salzsäure als Thalliumchlorür: TlCl, ausgefällt. Letztere Verbindung wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Eintragen in Natriumsulfatlösung wieder in schwefelsaures Thallium: Tl^2SO^4, übergeführt, um aus der Lösung dieses durch Umkristallisation leicht zu reinigenden Salzes schließlich das metallische Thallium durch Zink oder durch einen schwachen galvanischen Strom abzuscheiden.

Das Thallium bildet ein zinnweißes, sehr weiches, auf Papier beim Reiben abfärbendes Metall vom spezif. Gew. 11,8 bis 11,9. Das Metall schmilzt bei 290° und läßt sich im Wasserstoffstrome bei Weißglut destillieren. Vor dem Lötrohr erhitzt, schmilzt das Metall und oxydiert sich leicht unter Entwickelung eines eigentümlich riechenden, weißlichen oder rötlichvioletten Dampfes. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich das Thallium beim Liegen an der Luft und überzieht sich infolgedessen mit einer Oxydschicht. Beim starken Erhitzen verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spektrum aus einer glänzendgrünen Linie besteht (siehe Spektraltafel). Die Thalliumsalze zeigen in der nicht leuchtenden Flamme und im Spektrum ein gleiches Verhalten.

Da das Thallium luftfreies Wasser nicht zersetzt, so wird es am besten in verschlossenen Gefäßen unter Wasser aufbewahrt. Bei Luftzutritt erleidet das Metall durch Wasser eine Veränderung, indem Thalliumhydroxydul: TlOH, und Thalliumcarbonat: Tl^2CO^3, welche beide in Lösung gehen, gebildet werden. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Thallium leicht auf, wogegen Salzsäure das Metall nur langsam angreift.

In seinem chemischen und physikalischen Verhalten zeigt das Thallium auf der einen Seite viel Ähnlichkeit mit dem Blei, auf der anderen Seite aber auch viel Übereinstimmung mit dem Kalium. In den meisten Verbindungen des Thalliums kommt von den drei Valenzen des letzteren nur eine zur Geltung, so daß es als ein einwertiges Element auftritt (Oxydul-

salze, z. B. Thalliumox
chlorür: TlCl, Thalliu
sulfat: Tl^2SO^4, Thalli
sich im Vergleich mit
(Oxydsalze, z. B. Thalliu
chlorid: $TlCl^3$, schwefel
sulfid: Tl^2S^3 usw.), d
fähigkeit aus.

Mit dem Kalium
morphismus der beide
Hydroxyduls und kohl
Reaktion, durch sein u
seines Sulfats, in den A

Mit dem Blei teil
spezifische Gewicht, fe
lösungen metallisch abg
in essigsaurer Lösung
Schwerlöslichkeit seines
Jodürs stellen das Tha
sind meist ungefärbt. D
der Thalliumsalze bewi
Thalliumsulfür: Tl^2S; d
starker Säuren nur teil
nicht gefällt. Thallium
Essigsäure, vollständig d

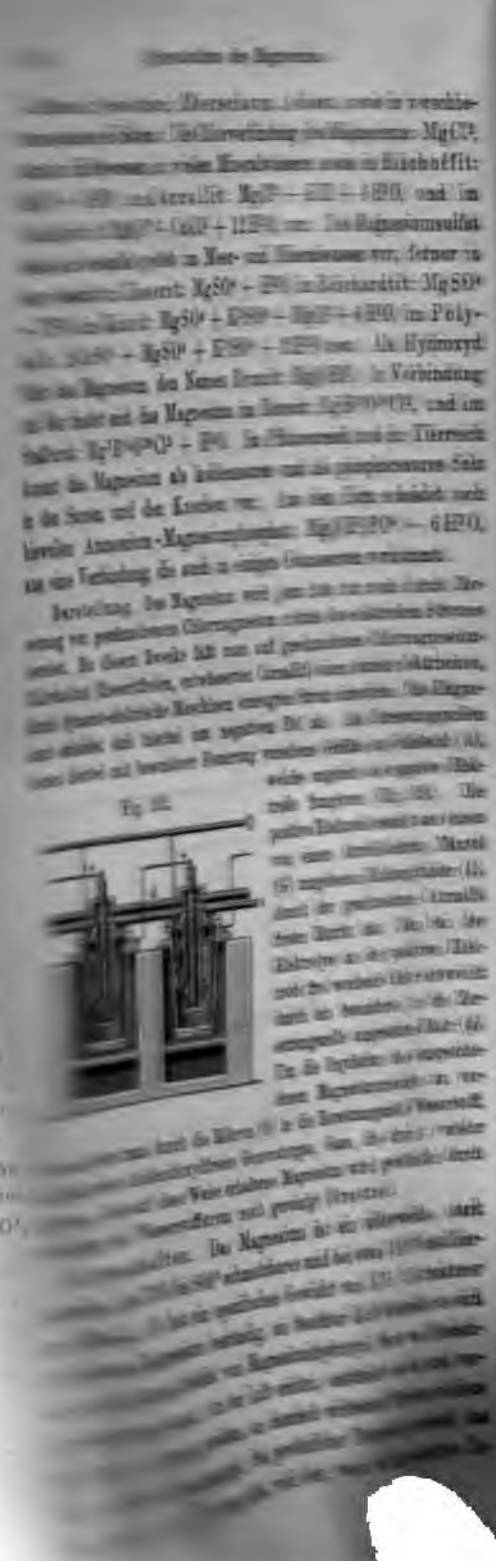
Metallisches Zink f
als kristallinisches Pulv
sowie durch Kalium- und
liums nicht gefällt, wogeg
säure, lösliche Chlor-, B
verdünnten Lösungen Nie

Thalliumchlorür:
in Wasser sehr schwer lös
kristallinisches, in Wasser

Thalliumoxydul: T
welches an der Luft begieri
liches Hydroxydul: TlO
schwach gelbliche, in Wasse
lösliche rhombische Prismen

Thalliumoxyd: Tl^2O
glühhitze in Sauerstoff und Th
hydroxyd: TlO.OH. Brau

Thalliumsulfat: Tl^2SO
isomorphe Kristalle.



zterem erhitzt wird (s. S. 121). Verdünnte Säuren, auch amlösung, lösen das Metall leicht auf. Die Magnesiumsalze oder weiß gefärbt, wenn die betreffende Säure ungefärbt Wasser löslichen Salze besitzen einen salzig-bitteren Gelersalze oder Bittererdesalze). Die in Wasser unlöslichen rbindungen lösen sich mit Ausnahme weniger kieselsaurer in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure. Auf xyde und einige Säureanhydride (z. B. SiO^2) wirkt das ei Glühhitze stark reduzierend.

dung. Das Magnesiummetall findet zur Erzielung intenekte (Signallicht, Licht der Magnesiumlampen), sowie als lverform) zu bengalischen Flammen (Grün: 1 Tl. Schellacke. getrockneten Baryumnitrats, 2,5 Tle. Magnesium; Rot: ckpulver, 5 Tle. getrockneten Strontiumnitrats, 2,5 Tle. Verwendung. Auch für analytische Zwecke (an Stelle von rshschen Apparat, als Reduktionsmittel bei der Eisenmittels Chamäleonlösung) wird elektrolytisch dargestelltes verwendet.

nung. Die Lösungen der Magnesiumsalze werden nicht efelwasserstoff, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen on Schwefelammonium und von Ammoniumcarbonat r konzentrierte Lösungen von neutralem Ammoniumzeugen in konzentrierten, von Ammoniumsalzen freien alzlösungen allmählich einen weißen Niederschlag von Magnesiumcarbonat: $[MgCO^3 + (NH^4)^2CO^3 + 4\,H^2O]$. ler Natriumcarbonatlösung fällt weißes Basisch-Magnet, welches auf Zusatz von Salmiaklösung sich wieder aufnwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert infolge Bildung alzen (s. unten) die Fällung der Magnesiumverbindungen Reagenzien. Ammoniakflüssigkeit scheidet aus neutralen alzen nur einen Teil des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd ein anderer Teil desselben mit dem gebildeten Ammoniumppelsalz in Lösung bleibt, z. B.:

$$+\ 2NH^4.OH \;=\; Mg(OH)^2 \;+\; [MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4]$$

Ammonium-hydroxyd — Magnesium-hydroxyd — Ammonium-Magnesium-sulfat.

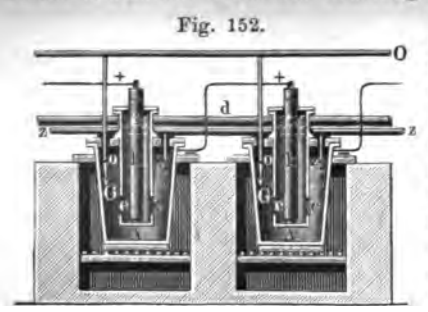
Magnesium-Ammoniumdoppelsalze, welche unter diesen Bekomplexe Magnesium-Ammoniakionen liefern, werden durch und durch kohlensaures Ammonium nicht zerlegt [1]). Auf

[1]) J. M. Lovén ist die Ursache dieses Verhaltens der Magnesiumverbin-Ammoniaksalze nicht auf die Bildung von Doppelsalzen, bzw. von ..gnesium-Ammoniakionen $Mg<^{NH^{3\cdot\cdot}}_{NH^3}$ zurückzuführen, sondern auf das ..e Ammoniumhydroxyds gegen Ammoniaksalze. Wie S. 578 erörtert ist, ässerigen ..klösung enthaltene Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, Umfa.. ..nd OH' dissoziiert. Fügt man der Ammoniak-

Talkstein, Speckstein, Meerschaum, Asbest, sowie in verschiedenen anderen Silicaten. Die Chlorverbindung des Magnesiums: $MgCl^2$, kommt im Meerwasser, in vielen Mineralwässern, sowie im **Bischoffit**: $MgCl^2 + 6H^2O$, im **Carnallit**: $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$, und im **Tachhydrit**: $2MgCl^2 + CaCl^2 + 12H^2O$, vor. Das Magnesiumsulfat findet sich ebenfalls gelöst im Meer- und Mineralwasser vor, ferner in fester Gestalt im **Kieserit**: $MgSO^4 + H^2O$, im **Reichardtit**: $MgSO^4 + 7H^2O$, im **Kainit**: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, im **Polyhalit**: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$ usw. Als Hydroxyd führt das Magnesium den Namen **Brucit**: $Mg(OH)^2$. In Verbindung mit Bor findet sich das Magnesium im **Boracit**: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2$, und im **Staßfurtit**: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2 + H^2O$. Im Pflanzenreich und im Tierreich kommt das Magnesium als kohlensaures und als phosphorsaures Salz in den Samen und den Knochen vor. Aus dem Harn scheidet sich bisweilen Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$, aus, eine Verbindung, die auch in einigen Guanosorten vorkommt.

Darstellung. Das Magnesium wird jetzt fast nur noch durch Zersetzung von geschmolzenem Chlormagnesium mittels des elektrischen Stromes bereitet. Zu diesem Zwecke läßt man auf geschmolzenes Chlormagnesium-Chlorkalium (kieseritfreien, entwässerten Carnallit) einen starken elektrischen, durch dynamo-elektrische Maschinen erzeugten Strom einwirken. Das Magnesium scheidet sich hierbei am negativen Pol ab. Als Zersetzungszellen dienen hierbei mit besonderer Feuerung versehene Gefäße aus Gußstahl (*A*), welche zugleich als negative Elektrode fungieren (Fig. 152). Die positive Elektrode besteht aus einem von einem durchlöcherten Mantel (*G*) umgebenen Kohlenzylinder (*k*), damit der geschmolzene Carnallit freien Zutritt hat. Das bei der Elektrolyse an der positiven Elektrode frei werdende Chlor entweicht durch ein besonderes, in die Zersetzungszelle eingesetztes Rohr (*d*). Um die Oxydation des ausgeschiedenen Magnesiummetalles zu verhindern, leitet man durch die Röhren (*O*) in die Zersetzungszelle Wasserstoff, Stickstoff oder kohlendioxydfreies Generatorgas, Gase, die durch *z* wieder austreten. Das auf diese Weise erhaltene Magnesium wird gewöhnlich durch Destillation im Wasserstoffstrom noch gereinigt (**Graetzel**).

Fig. 152.



Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweißes, stark glänzendes, bei 700 bis 800° schmelzbares und bei etwa 1100° destillierbares Metall. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1,75. In trockener Luft ist das Magnesium beständig, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Magnesiumhydroxyd, bzw. von Basisch-Magnesiumcarbonat. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit intensiv weißem, an chemisch wirksamen Strahlen reichem Licht zu Magnesiumoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Magnesium das Wasser nicht, wohl aber, wenn es im gepulverten Zu-

stande mit letzterem erhitzt wird (s. S. 121). Verdünnte Säuren, auch Chlorammoniumlösung, lösen das Metall leicht auf. Die Magnesiumsalze sind farblos oder weiß gefärbt, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Die in Wasser löslichen Salze besitzen einen salzig-bitteren Geschmack (Bittersalze oder Bittererdesalze). Die in Wasser unlöslichen Magnesiumverbindungen lösen sich mit Ausnahme weniger kieselsaurer Salze leicht in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure. Auf viele Metalloxyde und einige Säureanhydride (z. B. SiO^2) wirkt das Magnesium bei Glühhitze stark reduzierend.

Anwendung. Das Magnesiummetall findet zur Erzielung intensiver Lichteffekte (Signallicht, Licht der Magnesiumlampen), sowie als Zusatz (in Pulverform) zu bengalischen Flammen (Grün: 1 Tl. Schellackpulver, 6 Tle. getrockneten Baryumnitrats, 2,5 Tle. Magnesium; Rot: 1 Tl. Schellackpulver, 5 Tle. getrockneten Strontiumnitrats, 2,5 Tle. Magnesium) Verwendung. Auch für analytische Zwecke (an Stelle von Zink im Marshschen Apparat, als Reduktionsmittel bei der Eisenbestimmung mittels Chamäleonlösung) wird elektrolytisch dargestelltes Magnesium verwendet.

Erkennung. Die Lösungen der Magnesiumsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen auch nicht von Schwefelammonium und von Ammoniumcarbonat gefällt. Nur konzentrierte Lösungen von neutralem Ammoniumcarbonat erzeugen in konzentrierten, von Ammoniumsalzen freien Magnesiumsalzlösungen allmählich einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumcarbonat: $[MgCO^3 + (NH^4)^2CO^3 + 4\,H^2O]$. Kalium- oder Natriumcarbonatlösung fällt weißes Basisch-Magnesiumcarbonat, welches auf Zusatz von Salmiaklösung sich wieder auflöst. Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert infolge Bildung von Doppelsalzen (s. unten) die Fällung der Magnesiumverbindungen durch obige Reagenzien. Ammoniakflüssigkeit scheidet aus neutralen Magnesiumsalzen nur einen Teil des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd ab, während ein anderer Teil desselben mit dem gebildeten Ammoniumsalz als Doppelsalz in Lösung bleibt, z. B.:

$$2\,MgSO^4 + 2\,NH^4.OH = Mg(OH)^2 + [MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4]$$

Magnesiumsulfat	Ammoniumhydroxyd	Magnesiumhydroxyd	Ammonium-Magnesiumsulfat.

Diese Magnesium-Ammoniumdoppelsalze, welche unter diesen Bedingungen komplexe Magnesium-Ammoniakionen liefern, werden durch Ammoniak und durch kohlensaures Ammonium nicht zerlegt[1]). Auf

[1]) Nach J. M. Lovén ist die Ursache dieses Verhaltens der Magnesiumverbindungen gegen Ammoniaksalze nicht auf die Bildung von Doppelsalzen, bzw. von komplexen Magnesium-Ammoniakionen $Mg<^{NH^{3\cdot\cdot}}_{NH^3}$ zurückzuführen, sondern auf das Verhalten des Ammoniumhydroxyds gegen Ammoniaksalze. Wie S. 578 erörtert ist, ist das in der wässerigen Ammoniaklösung enthaltene Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, nur in geringem Umfange in $NH^{4\cdot}$ und OH' dissoziiert. Fügt man der Ammoniak-

ihrer Bildung beruht auch die Eigenschaft der Magnesiumsalze, bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt zu werden, ebenso die Löslichkeit von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd in Chlorammonium.

Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen weißes Magnesiumhydroxyd. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert die Fällung.

Natriumphosphatlösung erzeugt ohne Ammoniakzusatz nur in konzentrierten Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag von Magnesiumphosphat: $MgHPO^4 + 7H^2O$. Setzt man der Magnesiumsalzlösung jedoch erst Salmiak- und Ammoniaklösung zu, so bewirkt Natriumphosphat auch in sehr verdünnten Lösungen (bisweilen erst nach einiger Zeit[1]) einen körnig-kristallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$. Letztere Verbindung ist in reinem Wasser nur sehr wenig löslich, fast unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. In verdünnten Säuren, sogar in Essigsäure, löst sie sich leicht auf.

Ammoniumoxalat erzeugt nur in konzentrierten Lösungen der Magnesiumsalze einen Niederschlag von Magnesiumoxalat: $MgC^2O^4 + 2H^2O$. Meist tritt diese Fällung erst nach längerem Stehen ein; Ammoniaksalze verzögern dieselbe oder verhindern sie unter Umständen ganz.

Quantitative Bestimmung. Die gebräuchlichste Methode der quantitativen Bestimmung des Magnesiums ist die der Abscheidung desselben als Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$, und der Überführung letzterer Verbindung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$. Zu diesem Behufe füge man zu der Lösung des zu bestimmenden Magnesiumsalzes zunächst Salmiaklösung und dann Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion, hierauf versetze man die Mischung mit einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge von Natriumphosphatlösung, und schließlich noch mit der Hälfte des Volums der Gesamtflüssigkeit an 10proz. Ammoniakflüssigkeit. Nach sechsstündigem Stehen in der Kälte werde der aus Ammonium-Magnesiumphosphat bestehende Niederschlag abfiltriert, sodann mit einem Gemisch aus 1 Tl. 10proz. Ammoniakflüssigkeit und 3 Tln. Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und schließlich getrocknet. Nach dem Trocknen schütte man den Niederschlag in einen gewogenen Tiegel, verbrenne das Filter in der Platinspirale, erhitze den Tiegelinhalt anfänglich gelinde, allmählich aber zum starken Glühen und wäge den aus Magnesiumpyrophosphat: $Mg^2P^2O^7$, bestehenden Rückstand nach dem Erkalten im Exsikkator.

$$\underset{(222,8)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(48,8)}{2\,Mg} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x.$$

lösung ein Ammoniaksalz, z. B. Chlorammonium, welches stark zu $NH^{4\cdot}$ und Cl' ionisiert ist, zu, so tritt eine solche Vermehrung der $NH^{4\cdot}$-Ionen ein, daß die Konzentration der OH'-Ionen im Verhältnis zu der Konzentration der $NH^{4\cdot}$-Ionen stark vermindert wird. Der basische Charakter des Ammoniumhydroxyds wird hierdurch derartig abgeschwächt, daß sich unlösliches Magnesiumhydroxyd nicht mehr bildet.

[1]) Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe oder besser starkes Schütteln befördert die Abscheidung.

Verbindungen des Magnesiums.

Die Magnesiumverbindungen liefern in wässeriger Lösung farblose, zweiwertige Ionen $Mg^{••}$.

Halogenverbindungen.

Chlormagnesium: $MgCl^2 + 6H^2O$.

Das Chlormagnesium findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung fertig gebildet vor, so z. B. gelöst im Meerwasser, in den Salzsolen und in den meisten natürlichen Wässern. In fester Gestalt kommt es in Staßfurt als Bischoffit: $MgCl^2 + 6H^2O$, sowie in mehreren Doppelverbindungen vor (s. S. 748).

Darstellung. Das Chlormagnesium wird in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit, wobei es in den Mutterlaugen bleibt, gewonnen (s. S. 537). Auch durch Auflösen von Magnesiummetall, Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat (Magnesit) in Salzsäure wird dasselbe erhalten. Das etwa vorhandene Eisen ist nach der Oxydation desselben durch Digestion mit etwas Chlorwasser, durch Zusatz von etwas überschüssigem Magnesiumoxyd, zuvor abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Chlormagnesium kristallisiert bei dem Verdunsten seiner Lösungen in farblosen, zerfließlichen, monoklinen Kristallen, welche 6 Mol. Kristallwasser enthalten: $MgCl^2 + 6H^2O$. Das kristallisierte Chlormagnesium kann durch Erhitzen nicht direkt entwässert werden, indem sich dabei Magnesiumoxyd und Salzsäure, bezüglich Magnesiumoxychlorid bildet. Die Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium gelingt jedoch leicht durch Erhitzen von Chlormagnesium-Chlorammonium: $MgCl^2 + NH^4Cl + 6H^2O$, wobei zunächst Wasser und bei etwa 460° C Chlorammonium abgegeben wird, oder durch Erhitzen von kristallisiertem Chlormagnesium: $MgCl^2 + 6H^2O$, in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases. Das wasserfreie Chlormagnesium bildet eine blätterig-kristallinische, bei 708° C schmelzende, hygroskopische Masse, die sich in einer Wasserstoffatmosphäre bei Rotglut destillieren läßt. Ähnlich wie mit dem Chlorammonium verbindet sich das Chlormagnesium auch mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen, z. B. Carnallit, Tachhydrit (s. S. 748). Mit Magnesiumoxyd vereinigt sich das Chlormagnesium zu basischen Salzen, Oxychloriden. Rührt man z. B. frisch gebrannte Magnesia mit 30 proz. Chlormagnesiumlösung zu einem Brei an, so erstarrt derselbe allmählich zu einer harten Masse.

Das Chlormagnesium findet Anwendung in der analytischen Chemie, zur Darstellung von Magnesiummetall, zur Appretur von Baumwollenzeug, zur Herstellung von Desinfektionsmasse, zur Chlorentwickelung (s. S. 234), zur Gewinnung von roher Salzsäure (s. S. 251) usw.

Brommagnesium: $MgBr^2 + 6H^2O$, und Jodmagnesium: MgJ^2, kommen in kleiner Menge im Meerwasser vor. Künstlich werden sie durch Neutralisation von Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure dargestellt. Zerfließliche Salze.

Fluormagnesium: MgF^2, ist in Wasser unlöslich. Es findet sich in der Natur als Sellait.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen des Magnesiums.

Das Magnesium liefert mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, das Magnesiumoxyd: MgO, dem das Magnesiumhydroxyd: $Mg(OH)^2$ entspricht, und das im reinen Zustande nicht bekannte Magnesiumsuperoxyd: MgO^2. Das Magnesiumhydroxyd ist nur eine schwache Base, da es nur in geringem Umfange in die Ionen Mg˙˙ und OH', OH' zerfällt.

Magnesiumoxyd: MgO.

Molekulargewicht: 40,4 (*40,06 H = 1; 40,36 O = 16*).
(In 100 Tln., Mg: 60,36, O: 39,64.)

Syn.: *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Magnesia, Talkerde, Bittererde.

Geschichtliches. Die gebrannte Magnesia wurde zuerst von Black 1755 bereitet, ihre Eigentümlichkeit, sowie ihre Verschiedenheit von der Kalkerde ist von Marggraf 1759 bestätigt worden.

Vorkommen. In meist eisenhaltigem Zustande findet sich das Magnesiumoxyd im Mineralreiche als Periklas.

Darstellung. Das Magnesiumoxyd bildet sich beim Verbrennen des Magnesiums; dargestellt wird es gewöhnlich durch Glühen von mehr oder minder zerkleinertem Basisch-Magnesiumcarbonat (*Magnesia alba*) in einem hessischen Tiegel oder in einem irdenen Topfe. Zu diesem Behufe stelle man das mit einem Deckel versehene, nahezu gefüllte Gefäß in einen Windofen auf ein Stück Ziegelstein, erhitze dasselbe allmählich durch herumgelegte Kohlen zum schwachen Rotglühen und erhalte es so lange darin, bis eine Probe, welche man mit einem eisernen Löffelchen aus der Mitte des Gefäßes entnimmt, nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure kein Aufbrausen mehr wahrnehmen läßt. Hierauf lasse man das gebildete Magnesiumoxyd gut bedeckt in dem zur Darstellung verwendeten Gefäße erkalten, reibe dasselbe durch ein Sieb und bringe es sofort in gut verschließbare Flaschen.

Das Basisch-Magnesiumcarbonat verliert beim schwachen Glühen vollständig seinen Gehalt an Kohlensäure und Wasser, und liefert infolgedessen eine Ausbeute von 40 bis 42 Proz. Magnesiumoxyd.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Magnesiumoxyd bildet reguläre Oktaeder, das künstlich dargestellte ein weißes, geruch- und geschmackloses, lockeres, im Knallgasgebläse kaum schmelzbares Pulver. Bei sehr starkem Glühen wird auch das künstliche Magnesiumoxyd kristallinisch. Erst bei anhaltendem Erhitzen im Knallgasgebläse sintert das Magnesiumoxyd zu einer porzellanartigen Masse vom spezif. Gew. 3,60 zusammen. In den elektrischen Öfen schmilzt das Magnesiumoxyd, jedoch schwieriger als Ätzkalk. Beim Erkalten erstarrt es zu einer kristallinischen Masse von 3,654 spezif. Gew. In Wasser ist das Magnesiumoxyd nur sehr wenig (nach Fresenius 1:55368) zu einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich. Die Gegenwart verschiedener Salze, besonders die der Ammoniumsalze, erhöht die Löslich-

keit in beträchtlicher Weise. Leicht löslich ist das Magnesiumoxyd in verdünnten Säuren. An feuchter Luft aufbewahrt, nimmt dasselbe Wasser und Kohlensäureanhydrid auf, unter Bildung von Basisch-Magnesiumcarbonat. Das nicht zu stark und zu lange geglühte Magnesiumoxyd verbindet sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd: $Mg(OH)^2$, dicht gebrannte Magnesia wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser nicht verändert.

Bereitet man das Magnesiumoxyd durch Glühen von Chlormagnesium oder von Magnesiumnitrat, so erhält man ein Präparat, welches die Fähigkeit besitzt, allmählich zu erhärten, wenn es mit wenig Wasser angerührt wird. Die Festigkeit der erhärteten Masse wird eine besonders große, wenn dieselbe unter Wasser aufbewahrt wird — Hydraulische Magnesia. In weniger voluminösem Zustande erhält man das Magnesiumoxyd durch Glühen des neutralen Magnesiumcarbonats: $MgCO^3 + 3H^2O$, sowie durch anhaltendes, starkes Glühen von Basisch-Magnesiumcarbonat, welches, mit Wasser durchfeuchtet, fest in einen Tiegel eingestampft ist: *Magnesia usta ponderosa s. anglica s. Magnesia usta* von Henry. Das spezifische Gewicht der lockeren *Magnesia usta* beträgt 2,74, das der aus *Magnesia carbonica ponderosa* bereiteten 3,06, das der aus neutralem Magnesiumcarbonat gewonnenen 3,60.

Anwendung. Das reine Magnesiumoxyd dient zu arzneilichen Zwecken, das rohe Magnesiumoxyd, durch Glühen von Magnesit oder von Chlormagnesium, sowie durch Erhitzen von Chlormagnesium mit gespannten Wasserdämpfen dargestellt, findet zur Reinigung von Wasser, als Zement, zum Ausfüttern der Converter (Bessemerstahlfabrikation), zur Herstellung feuerfester Steine usw. Verwendung.

Prüfung. Die gebrannte Magnesia bilde ein lockeres, weißes Pulver, welches beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure (1:5) oder in verdünnte Salzsäure (1:1) sich vollständig löse, ohne dabei ein Aufbrausen zu zeigen. Zu diesem Behufe schüttele man einen Teelöffel voll der zu prüfenden Magnesia mit etwa 5 g Wasser an, erwärme das Gemisch bis annähernd zum Kochen, um die Luft auszutreiben, und gieße schließlich die Mischung nach dem Erkalten in 5 ccm verdünnte Schwefel- oder Salzsäure. Ist die gebrannte Magnesia frei von Kohlensäure, so wird sie sich ohne jedwede Gasentwickelung auflösen, anderenfalls wird eine solche in stärkerem oder schwächerem Maße stattfinden. Die weitere Prüfung der gebrannten Magnesia werde entsprechend dem Basisch-Magnesiumcarbonat ausgeführt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat, Magnesiahydrat: $Mg(OH)^2$, findet sich sehr selten in der Natur als Brucit in blätterigen Massen. Künstlich wird es erhalten durch Anrühren von nicht zu stark und nicht zu lange geglühtem Magnesiumoxyd mit Wasser oder rascher durch Erhitzen von Magnesiumoxyd mit Wasser auf 150° C, sowie durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Es ist ein weißes, in Wasser fast unlösliches, in Ammoniaksalzen lösliches, alkalisch reagierendes Pulver, welches bei 100° sich noch nicht zersetzt, beim Glühen aber in Magnesiumoxyd übergeht. Durch Einleiten von Chlor in kalte Magnesiamilch wird ein Gemisch von Chlormagnesium: $MgCl^2$, Magnesiumhypochlorit: $Mg(ClO)^2$, und Magnesiumchlorat: $Mg(ClO^3)^2$, gebildet.

Magnesiumsuperoxyd: MgO^2, ist bisher in reinem Zustande nicht bekannt. Das an Superoxyd reichste Präparat wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 10 g $MgSO^4 + 7 H^2O$ in 200 ccm Wasser 20 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 30 Proz. und hierauf 500 ccm Natronlauge (80 g NaOH : 1000) zufügt. Der hierdurch gebildete schleimige Niederschlag ist möglichst rasch abzusaugen, mit Wasser auszuwaschen, zwischen Tonplatten zu pressen und im Exsikkator zu trocknen. Das so erhaltene Produkt bildet ein weißes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches, neben 30 bis 40 Proz. Wasser, auf 1 Mol. MgO^2 1 Mol. MgO enthält. Schon bei 25° verliert es bei der Aufbewahrung Sauerstoff, besonders rasch bei Zusatz von Wasser (Ruff, Geisel). In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Pulver unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von H^2O^2. Nach E. Merck entsteht MgO^2 beim Zusammenbringen von trockenem MgO mit reinem H^2O^2.

Als Hopogan wird für arzneiliche Zwecke ein Magnesiumoxyd in den Handel gebracht, welches 15 Proz. MgO^2 enthalten soll. Über die Bestimmung des MgO^2 s. S. 181.

Nach F. Hinz soll Magnesiumsuperoxyd erhalten werden, wenn man in den Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zersetzungszelle Chlormagnesiumlösung (1:5), in den Kathodenraum eine neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung, welche die gleiche Menge $MgCl^2 + 6 H^2O$ enthält, bringt und bei 6 bis 7 Volt Spannung elektrolysiert. Das MgO^2 wird an der aus Platin gefertigten Kathode ausgeschieden; die Anode besteht aus Kohle.

Verbindungen des Magnesiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Magnesiumsulfit: $MgSO^3 + 6 H^2O$, *Magnesium sulphurosum*, schwefligsaures Magnesium, wird erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in ein gleichmäßiges Gemisch von 1 Tl. Basisch-Magnesiumcarbonat und 6 Tln. Wasser, bis die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufhört und die Mischung nach Schwefligsäureanhydrid riecht. Hierauf lasse man absetzen, sammle die weiße, kristallinische Masse, wasche sie mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, presse sie aus und trockne sie bei 25 bis 30° C. Durch Eindampfen des Filtrats bei mäßiger Wärme resultiert eine weitere Menge des Magnesiumsulfits in kleinen, glänzenden Kristallen. Das Magnesiumsulfit löst sich in etwa 80 Tln. Wasser (Hager). An der Luft verwandelt es sich allmählich in Magnesiumsulfat. Das Magnesiumsulfit findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Magnesiumsulfat: $MgSO^4 + 7 H^2O$.

Molekulargewicht: 246,4 (*244,69 H = 1; 246,46 O = 16*).

(In 100 Tln., Mg: 9,88, S: 13,01, O: 25,97, H^2O: 51,14 oder MgO: 16,38, SO^3: 32,48, H^2O: 51,14.)

Syn.: *Magnesia sulphurica*, *Sal amarum s. anglicum*, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, englisches Salz, Epsomer Salz, Sedlitzer Salz.

Geschichtliches. Das Bittersalz ist gegen Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt geworden (*Sal anglicum*), wo es zuerst 1694 durch N. Grew aus der Epsomer Mineralquelle dargestellt wurde. In Deutschland veranlaßte Fr. Hoffmann 1717 die Darstellung desselben aus dem Sedlitzer Bitterwasser. Aus Kieserit wird Magnesiumsulfat seit 1868 auf Anregung von Grünberg gewonnen.

Vorkommen. Das Magnesiumsulfat findet sich in fester Gestalt in den Abraumsalzen des Staßfurter Steinsalzlagers, und führt in Verbindung mit 1 Mol. Wasser: $MgSO^4 + H^2O$, den Namen Kieserit, mit 7 Mol. Wasser: $MgSO^4 + 7H^2O$, den Namen Reichardtit. Im gelösten Zustande findet sich das Magnesiumsulfat in dem Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern, namentlich den sogenannten Bitterwässern. So findet sich z. B. Magnesiumsulfat in beträchtlicherer Menge in dem Bitterwasser von Saidschütz, von Sedlitz, von Püllna in Böhmen, von Epsom in England, von Friedrichshall, von Hunyadi János in Ungarn usw.

In den Abraumsalzen der Staßfurter Bergwerke findet sich ferner das Magnesiumsulfat in Verbindung mit verschiedenen anderen Salzen, so z. B. als Kainit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, als Polyhalit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$, als Schönit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, als Astrakanit: $MgSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$.

Gewinnung. Die Darstellung des Magnesiumsulfats geschah früher durch Abdampfen und Kristallisierenlassen der natürlichen Bitterwässer. Später wurde das Bittersalz in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt bei der Mineralwasserfabrikation gewonnen, indem man hierzu das erforderliche Kohlensäureanhydrid durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Magnesiumcarbonat (Magnesit) erzeugte:

$$MgCO^3 + H^2SO^4 = MgSO^4 + CO^2 + H^2O.$$

Diese Rückstände werden behufs weiterer Verarbeitung auf Magnesiumsulfat in heißem Wasser gelöst, sodann die Lösung mit Magnesit neutralisiert, dieselbe hierauf durch Zusatz von wenig Schwefelbaryum von Eisen befreit, und schließlich nach dem Filtrieren zur Kristallisation eingedampft.

Gegenwärtig wird die Hauptmenge des kristallisierten Magnesiumsulfats aus dem Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, dargestellt. Beim längeren Liegen an feuchter Luft oder bei längerer Berührung mit Wasser, oder noch schneller beim Kochen mit Wasser, namentlich wenn das rohe, zunächst mit Wasser ausgewaschene und wieder getrocknete Mineral zuvor durch schwaches Glühen aufgelockert ist, nimmt der in Wasser schwer lösliche Kieserit noch 6 Mol. Wasser auf und verwandelt sich hierdurch in leicht lösliches Bittersalz, dessen geklärte Lösung, nach genügender Konzentration, in hölzernen Bottichen zur Kristallisation gelangt.

Eigenschaften. Das Magnesiumsulfat kristallisiert aus Wasser mit 7 Mol. Kristallwasser in farblosen, rhombischen Säulen oder in dünnen, rhombischen Prismen vom spezif. Gew. 1,61 bis 1,71. In letzterer Form scheidet sich das Salz besonders aus konzentrierter Lösung aus. Das Magnesiumsulfat besitzt einen unangenehmen, bitter-salzigen Geschmack. Dasselbe wirkt abführend. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Tl. des Salzes, unter Wärmebindung, in etwas weniger als 2 Tln. Wasser auf. An kochendem Wasser ist hierzu etwas weniger als 1 Tl. erforderlich. (100 Tle. Wasser von 15° lösen 70 Tle.; 100 Tle. Wasser von 100° 150 Tle. $MgSO^4 + 7H^2O$.) Diese Lösung reagiert neutral. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. An trockener Luft verwittert das Magnesiumsulfat, indem es sich allmählich in die Ver-

bindung $MgSO^4 + 6H^2O$ verwandelt. Letzteres Salz entsteht sogleich als ein weißes, kristallinisches Pulver, wenn das gewöhnliche Bittersalz ($MgSO^4 + 7H^2O$) auf eine Temperatur von 52° erwärmt wird.

Rasch erhitzt, schmilzt das Magnesiumsulfat zunächst in seinem Kristallwasser, um dann bei 100° C nahezu 5 Mol., bei 120° C 6 Mol. Wasser zu verlieren und sich in ein Salz von der Zusammensetzung $MgSO^4 + H^2O$, oder $Mg<^{HSO^4}_{OH}$, zu verwandeln. Das siebente Molekül Kristallwasser entweicht erst, wenn die Temperatur über 200° steigt. Aus einer 70° warmen Lösung kristallisiert das Magnesiumsulfat monoklin mit 6 Mol. Kristallwasser: $MgSO^4 + 6H^2O$; bei 0° scheidet es sich mit 12 Mol. Wasser ab: $MgSO^4 + 12H^2O$. Wird der Kieserit im fein gemahlenen Zustande mit wenig Wasser angerührt, so nimmt er unter Wärmeentwickelung 1 Mol. Wasser auf und erstarrt infolgedessen zu einer steinharten Masse: Kieseritstein.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet sich das Magnesiumsulfat zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, z. B.: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, $MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. Wird wasserfreies Magnesiumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure heiß gelöst, so scheiden sich beim Erkalten sechsseitige Tafeln: $MgSO^4 + H^2SO^4$, aus.

Das Magnesiumsulfat findet außer als Arzneimittel noch ausgedehnte Verwendung zur Appretur und als Beschwerungsmittel dünner Zeuge, namentlich von Leinen-, Seiden- und Shirtingstoffen, als Düngesalz, sowie zur Herstellung von Glaubersalz (s. dort).

Prüfung. Das Bittersalz bestehe aus vollkommen farblosen, trockenen, feinen, prismatischen Kristallen, welche sich in 2 Tln. kalten Wassers zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit klar auflösen.

Die wässerige Lösung (1 : 20) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch, nach vorherigem Zusatz von Salmiak, durch Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig erleide die wässerige Auflösung (1 : 20) durch Zusatz von Silbernitratlösung eine Trübung: Chlorverbindungen; wie durch gelbe Blutlaugensalzlösung eine Blaufärbung: Eisensalze.

Alkalisulfate (nach E. Biltz). 2 g Bittersalz werden mit 2 g alkalifreien (s. S. 688) gebrannten Marmors, den man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen, fein zerrieben und das Pulver in ein Gemisch von 10 g Alkohol (90 Proz.) und 10 g Wasser gebracht; man lasse unter öfterem Umschütteln 1½ bis 2 Stunden stehen, füge alsdann noch 40 g absoluten Alkohol zu und filtriere nach einiger Zeit. Zu 20 ccm des klaren Filtrats setze man 1 ccm Curcumatinktur (aus 1 Tl. Wurzel und 7,5 Tln. Alkohol von 90 Proz. bereitet). Bei reinem Bittersalz erhält hierdurch die Lösung eine rein zitronengelbe Farbe, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Alkali eine rötliche bis tiefrote ist. Bei einem Gehalt von ¼ Proz. K^2SO^4 schwach orangerot, ½ Proz. schön rot, 1 Proz. tief blutrot. Ätzkalk und Magnesiumsulfat setzen sich zu Calciumsulfat und Magnesiumhydroxyd um — beide sind in Alkohol unlöslich —, wogegen etwa vorhandenes Natrium- oder Kaliumsulfat hierdurch alkohollösliches Natron- oder Kalihydrat liefern. Die *Pharm. germ., Ed. IV*, verlangt, daß unter obigen Bedingungen keine rote Färbung eintreten soll.

Alkalihaltiges Calciumhydroxyd ist zur Ausführung dieser Reaktion zunächst mit Wasser auszuwaschen.

Kalksalze. Die aus 0,5 g im Verhältnis von 1 : 500 bis 600 bereitete wässerige Bittersalzlösung werde zunächst mit so viel Chlorammonium versetzt, daß Ammoniak im geringen Überschuß keine Fällung veranlaßt, dann so viel Ammoniumoxalat zugefügt, daß auch das angewendete Magnesiumsulfat in oxalsaures Salz verwandelt wird (die zweifache Menge von dem zur Prüfung verwendeten Bittersalz), und schließlich das Gemisch einige Zeit stehen gelassen. Eine weiße Trübung zeigt den Gehalt an Kalk an (nicht unter $^1/_2$ Proz.).

1 g zerriebenen Magnesiumsulfats, mit 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. S. 515) geschüttelt, verursache nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine bräunliche Färbung: Arsen.

Spezifisches Gewicht wässeriger Magnesiumsulfatlösungen bei 15° C (nach Gerlach).

Proz. $MgSO^4$	Proz. $MgSO^4 + 7H^2O$	Spezifisches Gewicht	Proz. $MgSO^4$	Proz. $MgSO^4 + 7H^2O$	Spezifisches Gewicht	Proz. $MgSO^4$	Proz. $MgSO^4 + 7H^2O$	Spezifisches Gewicht
1	2,05	1,01031	10	20,50	1,10529	18	36,90	1,19816
2	4,10	1,02062	11	22,55	1,11668	19	38,95	1,21014
3	6,15	1,03092	12	24,60	1,12806	20	41,00	1,22212
4	8,20	1,04123	13	26,65	1,13945	21	43,05	1,23465
5	10,25	1,05154	14	28,70	1,15083	22	45,10	1,24718
6	12,30	1,06229	15	30,75	1,16222	23	47,15	1,25972
7	14,35	1,07304	16	32,80	1,17420	24	49,20	1,27225
8	16,40	1,08379	17	34,85	1,18618	25	51,25	1,28478
9	18,45	1,09454						

Magnesium sulphuricum siccum.

Syn.: *Magnesia sulphurica sicca*, entwässertes Bittersalz.

Als entwässertes Bittersalz läßt die *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, ein Präparat anwenden, welches von dem größeren Teil seines Kristallwassers befreit worden ist.

Darstellung. Um derartig entwässertes Bittersalz zu bereiten, erhitze man das kristallisierte Magnesiumsulfat in einer tarierten Porzellanschale so lange im Wasserbade, bis je 100 Tle. 35 bis 37 Tle. an Gewicht verloren haben.

Das Präparat bilde ein feines, weißes Pulver, welches in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist. Bezüglich seiner Reinheit entspreche es dem kristallisierten Magnesiumsulfat.

Magnesiumnitrat: $Mg(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfließliche, monokline Kristalle. Darstellbar durch Neutralisation von Salpetersäure mit Basisch-Magnesiumcarbonat. Bei höherer Temperatur scheiden sich aus dieser

Lösung auch Verbindungen der Formel $Mg(NO^2)^2 + 2H^2O$ und $Mg(NO^3)^2 + H^2O$ ab.

Magnesiumphosphate. Die Magnesiumsalze der Phosphorsäure entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Phosphaten der alkalischen Erdmetalle.

Das neutrale oder Dreibasisch-Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2$, findet sich in den Knochen, in den Samen einiger Pflanzen, sowie in einigen Mineralien vor. Das durch Fällung von Magnesiumsulfatlösung mit Dreibasisch-Natriumphosphat erhaltene Salz enthält 7 Mol. Kristallwasser.

Das Zweibasisch-Magnesiumphosphat: $MgHPO^4 + 7H^2O$, wird als weißer, kristallinischer Niederschlag durch Fällung der konzentrierten Lösung eines Magnesiumsalzes mit Zweibasisch-Natriumphosphat bereitet. Mit Wasser gekocht, zerfällt es in saures Magnesiumphosphat, bezüglich freie Phosphorsäure und $Mg^3(PO^4)^2$.

Das Einbasisch-Magnesiumphosphat: $MgH^4(PO^4)^2 + 2H^2O$, resultiert in kugelförmigen, aus radial gruppierten Kristallen bestehenden Aggregaten beim Kristallisierenlassen einer Lösung von Magnesiumoxyd in überschüssiger Phosphorsäure von 1,4 spezif. Gew. Dasselbe löst sich in 5 Tln. Wasser.

Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$ (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), scheidet sich bisweilen in rhombischen Kristallen, als sogenanntes Tripelphosphat, aus faulendem Harn ab. Es findet sich ferner in den Harnsteinen pflanzenfressender Tiere, im Guano, in alten Düngergruben (Struvit) usw. Über die Bildung desselben siehe S. 750.

Die Magnesiumarsenate und das Ammonium-Magnesiumarsenat entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Darstellung den Phosphaten.

Magnesiumarsenit: $Mg^3(AsO^3)^2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Eintropfen einer durch Essigsäure neutralisierten Lösung von orthoarsenigsaurem Kalium: K^3AsO^3, in eine Lösung von Chlormagnesium in Alkohol von 50 Proz. (Stavenhagen). Da das Magnesiumarsenit in Wasser löslich ist, so ist dieser Niederschlag mit Alkohol von 50 Proz. zu waschen.

Magnesiumborat. Werden Lösungen von Borax und Magnesiumsulfat kalt gemischt, so entsteht keine Fällung, bei längerem Kochen scheidet sich die Verbindung $Mg(BO^2)^2 + 2Mg(OH)^2 + 7H^2O$ aus (Rammelsberg).

Magnesiumborat findet unter dem Namen Antifungin als Antiseptikum Verwendung.

Magnesiumperborat soll bei der Einwirkung von Natriumperborat oder von Natriumsuperoxyd, bzw. Natriumsuperoxydhydrat und Borsäure auf Magnesiumsalze erhalten werden. Dasselbe bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches bei längerer Behandlung mit Wasser in saures, wasserlösliches Magnesiumperborat und in basisches, wasserunlösliches Magnesiumperborat zerfällt (Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.).

Magnesiumcarbonat: $MgCO^3$.

Molekulargewicht: 84,4 (*83,73 H = 1*).

(In 100 Tln., Mg: 28,91, C: 14,22, O: 56,87 oder MgO: 47,87, CO^2: 52,13.)

(Neutrales kohlensaures Magnesium.)

Das neutrale Magnesiumcarbonat findet sich in der Natur als Bitterspat, Talkspat oder Magnesitspat in Rhomboedern, welche

mit denen des Kalkspats isomorph sind. In derben Massen kommt dasselbe als Magnesit in ausgedehnten Lagern vor. In Verbindung mit Calciumcarbonat, meist begleitet von den Carbonaten des Calciums, Eisens und Mangans, bildet das Magnesiumcarbonat als Dolomit (im reinen Zustande: $MgCO^3 + CaCO^3$) mächtige Gebirgsstöcke.

Bringt man ein Magnesiumsalz in wässeriger Lösung mit Kalium- oder Natriumcarbonat zusammen, so scheidet sich nicht das neutrale Magnesiumcarbonat, sondern ein basisch kohlensaures Salz aus. Löst man aber letzteres in kohlensäurehaltigem Wasser auf, so scheidet sich das neutrale Salz beim Stehen an der Luft aus (s. S. 761).

Der Magnesit und der Dolomit dienen als Material zur Darstellung von Kohlensäureanhydrid, von Basisch-Magnesiumcarbonat, von feuerfesten Steinen, von Magnesiazement usw.

Basisch-Magnesiumcarbonat.

(MgO: 40 bis 43,0; CO^2: 35 bis 37,0; H^2O: 20 bis 25,0.)

Syn.: *Magnesia carbonica*, *Magnesia hydrico-carbonica*, *Magnesia alba*, kohlensaure Magnesia, basisch kohlensaure Magnesia, weiße Magnesia, basisch kohlensaures Magnesium.

Geschichtliches. Das Basisch-Magnesiumcarbonat ist im Anfange des 18. Jahrhunderts als Geheimmittel unter dem Namen *Magnesia alba* bekannt geworden. Die Bereitungsweise desselben wurde von Valentini 1707, von Slevogt 1709 und von Fr. Hoffmann 1722 veröffentlicht. Die Bestandteile der *Magnesia alba* lehrte jedoch erst Black 1756 kennen.

Das offizinelle Magnesiumcarbonat, *Magnesia alba*, ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Bereitungsweise, der Temperatur der zur Darstellung desselben benutzten Lösungen und der Temperatur des Trocknens schwankt. Meist entspricht die Zusammensetzung des käuflichen Präparates, wenn dasselbe aus heißer Lösung eines Magnesiumsalzes durch Natriumcarbonat gefällt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, der Formel $[3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3\,H^2O]$ oder $[4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 4\,H^2O]$. Eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung: $[3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3\,H^2O]$, findet sich als Hydromagnesit am Vesuv.

Nach Kraut kommt sowohl der durch Fällung bereiteten, als auch der nach Pattinson dargestellten *Magnesia alba* die Formel $4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 6\,H^2O$ zu; nach Beckurts entspricht die letztere Handelssorte der Formel $5\,MgCO^3 + 2\,Mg(OH)^2 + 7\,H^2O$.

Mischt man kalte, wässerige Lösungen von kristallisiertem Magnesiumsulfat und Natriumcarbonat, so scheidet sich Basisch-Magnesiumcarbonat als voluminöser Niederschlag aus, ohne daß dabei Kohlensäureanhydrid entweicht. Werden dagegen die beiden Lösungen heiß miteinander gemischt, so scheidet sich ein dichterer Niederschlag von Basisch-Magnesiumcarbonat ab, und gleichzeitig entweichen beträchtliche Mengen von Kohlensäureanhydrid. In ersterem Falle geht viel Magnesia als saures kohlensaures Salz in das Filtrat über, auch löst

Auswaschen des Niederschlages ein beträchtlicher Teil des-
der auf, wogegen in letzterem Falle dies wenig oder gar nicht
t.

stellung. Um *Magnesia alba* durch Fällung darzustellen, gieße
r kräftigem Umrühren die auf 70 bis 80° erwärmte Lösung von
ristallisierten Natriumcarbonats in 55 Tln. Wasser in die ebenfalls
s 80° erwärmte Lösung von 10 Tln. Magnesiumsulfat in 50 Tln.
nd koche die Mischung in einem emaillierten Kessel einmal auf.
ammele man sofort den Niederschlag auf einem Kolatorium, presse
htig ab und rühre ihn wieder mit Wasser von 70 bis 80° an. Hier-
nele man den Niederschlag von neuem auf dem Kolatorium, presse
h dem Abtropfen abermals vorsichtig ab und wiederhole diese Opera-
bis derselbe vollständig von Natriumsulfat befreit ist. Schließlich
er gut abgetropfte Niederschlag in viereckige Formen, deren Wände
einwand gebildet werden, gebrach und zunächst an der Luft und
bei 50 bis 60° getrocknet.

Bei der Darstellung des Basisch-Magnesiumcarbonats muß das Magnesium-
etwas im Überschuß sein, weil anderenfalls das Präparat natronhaltig

$$4\,[MgSO^4 + 7\,H^2O] + 4\,[Na^2CO^3 + 10\,H^2O] + x\,H^2O$$

Magnesiumsulfat (985,6) — Natriumcarbonat (1144)

$$[3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + x\,H^2O] + CO^2 + 67\,H^2O + 4\,Na^2SO^4$$

Basisch-Magnesiumcarbonat — Natriumsulfat

$$5\,[MgSO^4 + 7\,H^2O] + 5\,[Na^2CO^3 + 10\,H^2O] + x\,H^2O$$

(1232) — (1430)

$$= [4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + x\,H^2O] + CO^2 + 84\,H^2O + 5\,Na^2SO^4.$$

Bei obiger Darstellungsweise entweicht nur wenig CO^2; die Hauptmenge bleibt unter Bildung von Magnesiumbicarbonat in Lösung. Das Filtrat enthält daher noch beträchtliche Mengen von Magnesiumcarbonat und zeigt infolgedessen alkalische Reaktion.

Kocht man jedoch obige Mischung, bis die Entwickelung von CO^2 aufhört und das Magnesiumbicarbonat zersetzt ist, so resultiert das Präparat häufig als ein schweres, sandiges Pulver, dessen Gehalt an MgO geringer ist als der, welcher von der *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, gefordert wird; derselbe entspricht annähernd der Formel $MgCO^3 + H^2O$.

Dampft man obiges Gemisch aus Natriumcarbonat und Magnesiumsulfatlösung zur Trockne ein und wäscht alsdann den Verdampfungsrückstand mit heißem Wasser aus, so resultiert das Basisch-Magnesiumcarbonat nach sorgfältigem Auswaschen ebenfalls in kompakterer Gestalt: *Magnesia carbonica ponderosa.*

Gegenwärtig werden die Hauptmengen von Basisch-Magnesiumcarbonat aus Dolomit nach dem Verfahren von Pattinson dargestellt (z. B. in England, in Nauheim usw.). Zu diesem Zwecke wird der Dolomit schwach geglüht, so daß nur das Magnesiumcarbonat, nicht das Calciumcarbonat, seinen Gehalt an CO^2 abgibt, die Masse dann fein gemahlen und hierauf mit Wasser und Kohlensäureanhydrid unter einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären zersetzt. Die Magnesia geht hierbei als saures Carbonat in Lösung, wogegen das Calciumcarbonat ungelöst bleibt, solange noch Magnesia ungelöst vorhanden ist. Die geklärte Lösung des sauren Magnesiumcarbonats wird alsdann durch Erhitzen in sich abscheidendes Basisch-Magnesiumcarbonat und entweichendes Kohlensäureanhydrid zersetzt. Nachdem sich das Basisch-

Magnesiumcarbonat abgesetzt hat, läßt man das darüber stehende Wasser möglichst abfließen, sammelt dann den Niederschlag in Holzkästen, die mit Leinwandboden versehen sind, und läßt hierin die Masse so weit trocknen, daß man durch Umstürzen des Kastens einen festen Block erhält. Letzterer wird hierauf in Stücke von angemessener Größe zerschnitten, die zunächst an der Luft und schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet werden.

Eigenschaften. Das offizinelle Präparat kommt im Handel meist in lockeren, leicht zerreiblichen, weißen, viereckigen Stücken vor, welche zerrieben ein weißes, amorphes Pulver von 2,1 bis 2,2 spezif. Gew. liefern. In reinem Wasser löst sich die *Magnesia alba* nur wenig, nämlich 1:2500 in kaltem, 1:9000 in heißem, leichter wird sie von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst. Die wässerige Lösung reagiert ebenso wie das mit Wasser angefeuchtete Basisch-Magnesiumcarbonat schwach alkalisch. Verdünnte Säuren lösen die *Magnesia alba* unter Aufbrausen und Bildung der entsprechenden Magnesiumsalze auf. Bei gelindem Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich in Magnesiumoxyd, *Magnesia usta*.

Wird das Basisch-Magnesiumcarbonat mit Wasser zu einer gleichmäßigen Milch angeschüttelt und in dieselbe Kohlensäureanhydrid eingeleitet, so entsteht eine klare Auflösung des in fester Form bisher nicht darstellbaren sauren Magnesiumcarbonats: $MgH^2(CO^3)^2$ (*Aqua Magnesiae carbonicae*), aus der sich beim Stehen an der Luft das neutrale Salz: $MgCO^3 + 3H^2O$ (bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder bei längerem Erwärmen auf 50°), oder $MgCO^3 + 5H^2O$ (bei Winterkälte), abscheidet.

Von Salmiaklösung wird die *Magnesia alba* unter Bildung löslicher Doppelsalze aufgelöst, ebenso bildet das Magnesiumcarbonat auch mit den Alkalicarbonaten und Bicarbonaten Doppelsalze.

Die Verbindung $MgCO^3 + K^2CO^3 + 4H^2O$ entsteht bei 21stündigem Erwärmen von 9 g $MgCO^3 + 3H^2O$, 50 g $KHCO^3$ und 50 ccm Wasser auf 60 bis 70° oder bei zweitägigem Stehen einer Mischung von 20 g $MgCl^2 + 6H^2O$ und 40 g K^2CO^3 zu 100 ccm Lösung. Die Verbindung $MgCO^3 + KHCO^3 + 4H^2O$ wird gebildet beim Zusammenbringen einer Lösung von 20 g $MgCl^2 + 6H^2O$ mit einer Lösung von 120 g $KHCO^3$ in 500 ccm Wasser (s. auch S. 634). Diese Doppelsalze werden durch Wasser leicht zersetzt. Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat (4 Mol.) führen Magnesiumsulfat (1 Mol.) in wässeriger Lösung unter obigen Bedingungen nur in $MgCO^3 + 3H^2O$ (s. auch S. 760) über (v. Knorre).

Prüfung. Das Basisch-Magnesiumcarbonat bilde ein lockeres, rein weißes, geschmackloses Pulver, welches in verdünnter Salpetersäure vollkommen klar löslich ist (Kieselsäure usw.). Die so erhaltene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie mit Wasser (1:20) verdünnt ist, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Metalle —; durch Zusatz von Silbernitratlösung: Chlorverbindungen — und durch Baryumnitratlösung: schwefelsaure Salze —, in letzterem Falle, selbst nach längerem Stehen, gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Ein Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung veranlasse in der verdünnten salpetersauren Lösung des zu prüfenden Präparates keine oder doch nur eine schwache Rosafärbung: Eisen.

salze. Man glühe etwa 0,5 g des Basisch-Magnesiumcarbonats einem Platin- oder Porzellantiegel, schüttle den Rückstand, der im 40 Proz. betrage, nach dem Erkalten mit der 50fachen Menge , filtriere nach einiger Zeit und prüfe das Filtrat mit Ammonium- ine bisweilen erst nach einiger Zeit eintretende Trübung zeigt die eit des Kalkes an. Die guten Handelssorten liefern keine oder nach Verlauf von 5 Minuten eine schwache Trübung.

ch das Glühen wird das Magnesiumcarbonat und das etwa vorhan- mcarbonat in Magnesium-, bezüglich Calciumoxyd verwandelt, sich beim Schütteln mit Wasser fast nur das Calciumoxyd löst.

alisalze. Eine Probe des Präparates (0,5 g) gebe beim Kochen er eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtrieren und Verdampfen m Uhrglase nur einen geringen, sehr schwach alkalisch reagierenden nd hinterläßt.

---

agnesiumsilicate. Die Magnesiumsilicate finden sich im Mineral- in großer Verbreitung. Der Olivin ist ein in grünen, rhombischen len vorkommendes Magnesiumorthosilicat: Mg^2SiO^4, in dem das Mag- zum Teil durch Eisen, bisweilen auch durch etwas Nickel ersetzt ist; tatit: $MgSiO^3$, ein Magnesiumsilicat, welches sich in säulenförmigen, chen, verschiedenartig gefärbten Kristallen findet. Der Talk, welcher der grünliche, strahlige, weiche, sich schlüpfrig anfühlende Massen hat die Zusammensetzung $3\,MgSiO^3 + H^2SiO^3$. Die gleiche Formel em Speckstein zu. Der Meerschaum hat die Zusammensetzung $+ H^2SiO^3 + H^2O$, der Serpentin, welcher seine grüne Farbe geringen Chromgehalt verdankt, die Formel $3\,MgO, 2\,SiO^2, 2\,H^2O$. Als Doppelsilicat findet sich das Magnesium in den plutonischen Gesteinen, besonders in den Augit- und Hornblendemineralien, die einen wesentlichen Bestandteil vieler Gebirgsarten ausmachen. Letztere Mineralien haben die Formel $R^{II}SiO^3$, in welcher R^{II}: Mg, Ca, Fe, Mn sein kann. Die weißen, gut kristallisierten Augite (Diopsid, Pyroxen) haben die Zusammensetzung $MgSiO^3 + CaSiO^3$, während die kristallisierten weißen Hornblenden (Grammatit, Tremolit, Calamit) die Zusammensetzung $3\,MgSiO^3 + CaSiO^3$ besitzen. Viele Augite und Hornblenden enthalten auch Aluminium in reichlicher Menge. Zu den Magnesiumsilicaten zählen auch die faserigen Umwandlungsprodukte der Hornblenden und Augite, der Asbest, Amiant, Byssolith, das Bergleder, der Bergflachs usw.

Zum Nachweis von Talk, welcher bisweilen zum Glätten der Graupen und des Reis verwendet wird, schlämme man denselben durch Schütteln mit verdünntem Alkohol ab, sammele das abgeschlämmte Pulver und prüfe dasselbe unter dem Mikroskop oder schließe es zum Nachweis von Magnesium und Kieselsäure durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf (s. S. 507).

Schwefelmagnesium: MgS, entsteht als braune, leicht zersetzbare Masse beim Leiten von Schwefeldampf über glühendes Magnesium oder von Schwefelkohlenstoff über glühendes Magnesiumoxyd (Reichel, Frémy). Beim Glühen von Magnesiumsulfat und Kohle wird kein Schwefelmagnesium gebildet.

Magnesiumsulfhydrat: $Mg(SH)^2$, geht in Lösung über beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Magnesiamilch (Pelouze).

Stickstoffmagnesium: Mg^3N^2, Magnesiumnitrid, entsteht als eine poröse, gelbliche Masse beim Leiten von Stickstoff oder von Ammoniak über Magnesiumfeile bei Rotglut (Geuther). Durch Wasser wird es in Ammoniak und Magnesiumhydroxyd verwandelt.

Beryllium *(Glycium)*, Be.

Atomgewicht: 9,1 *(9,03 H = 1)*; zweiwertig.

Geschichtliches. Das Berylliumoxyd (Beryllerde) wurde 1797 von Vauquelin im Beryll und Smaragd entdeckt. Das Metall selbst ist jedoch erst von Wöhler und Bussy 1828 dargestellt und von Debray 1854 in etwas größerer Menge bereitet worden. In neuerer Zeit ist das Beryllium von Nilson und Pettersen, Reynolds, Brauer, Krüss und Moraht, sowie von anderen näher untersucht.

Vorkommen. Das Beryllium kommt nur in seinen Verbindungen in einigen seltenen Mineralien vor. So z. B. in dem Beryll (kieselsaures Aluminium und kieselsaures Beryllium): [$3\,BeSiO^3 + Al^2(SiO^3)^3$], welcher, kristallisiert und durch eine geringe Menge Chromoxyd schön grün gefärbt, den Namen Aquamarin, bzw. Smaragd führt; im Phenakit (kieselsaures Beryllium: Be^2SiO^4), im Chrysoberyll (Berylliumoxyd und Aluminiumoxyd: $BeO.Al^2O^3$), im Euklas (kieselsaures Beryllium-Aluminium: $2\,BeO$, Al^2O^3, $2\,SiO^2$, H^2O).

Das Beryllium wird ähnlich wie das Aluminium (s. dort) bereitet. Es ist ein weißes, geschmeidiges, hexagonal kristallisierendes Metall vom spezif. Gew. 1,64 (Nilson, Pettersen). Das Beryllium schmilzt bei etwa 1000°. An der Luft ist es unveränderlich. Wasser wird auch bei Siedehitze nicht davon zersetzt. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, auch Kali- und Natronlauge, lösen das Metall; Salpetersäure greift es wenig an. Das Beryllium zeigt als solches und auch in seinen Verbindungen manche Ähnlichkeit mit dem Aluminium.

Das Chlorberyllium: $BeCl^2$, sublimiert in farblosen, glänzenden Nadeln. Aus Wasser kristallisiert es mit 4 Mol. Kristallwasser.

Das dem Magnesiumoxyd sehr ähnliche Berylliumoxyd: BeO, liefert mit Säuren süß schmeckende Salze, daher der Name Süßerde, Glycinerde. Aus den Lösungen derselben fällen Kalium- und Natriumhydroxyd weißes Berylliumhydroxyd: $Be(OH)^2$, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels, ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd, löslich ist: Unterschied vom Magnesium. Beim Kochen dieser alkalischen Lösung scheidet sich das Berylliumhydroxyd wieder aus. Kohlensaure Alkalien fällen basisch kohlensaures Salz, welches sich jedoch in einem Überschuß des Fällungsmittels, besonders in Ammoniumcarbonat, wieder löst: Unterschied von den Aluminiumsalzen. Wird die Lösung in Ammoniumcarbonat gekocht, so scheidet sich das Basisch-Berylliumcarbonat vollständig wieder aus. Auch in kohlensäurehaltigem Wasser ist das Basisch-Berylliumcarbonat, entsprechend dem Basisch-Magnesiumcarbonat, löslich. Beim Verdunsten einer derartig bereiteten Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid kristallisiert über Schwefelsäure neutrales kohlensaures Beryllium: $BeCO^3 + 4\,H^2O$, aus. Berylliumsulfat: $BeSO^4$, kristallisiert mit 2, 4, 6 und 7 Mol. Kristallwasser. Mit Magnesiumsulfat kristallisiert es nicht in isomorpher Mischung, dagegen liefert es mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz: $BeSO^4 + K^2SO^4 + 2\,H^2O$.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösung der Berylliumsalze nicht, Schwefelammonium scheidet ähnlich dem Ammoniak, auch bei Gegenwart von Chlorammonium, Berylliumhydroxyd: $Be(OH)^2$, daraus ab.

Zink, Zn.

Syn.: *Zincum*, Spelter, Spiauter.

Atomgewicht: 65,4 *(64,9 H = 1)*.

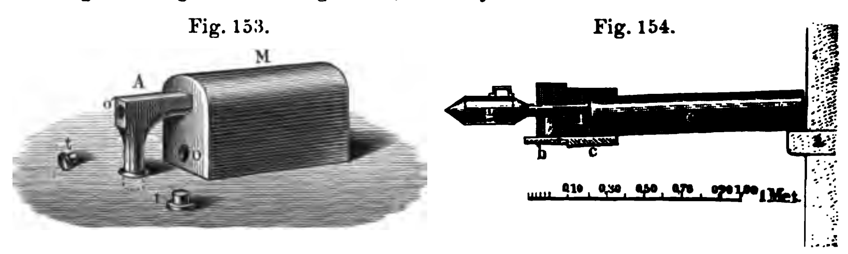
Geschichtliches. Das Zinkerz Galmei, *Cadmia*, war bereits im Altertum bekannt und fand zur Herstellung des Messings Verwendung. Paracelsus erwähnt zuerst des metallischen Zinks, welches zunächst aus dem Orient nach Europa gekommen zu sein scheint. In Europa (zuerst in England) wird erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts metallisches Zink gewonnen.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, sondern nur in Gestalt seiner Verbindungen. So kommt es hauptsächlich als kohlensaures Salz: $ZnCO^3$, im Galmei und im Zinkspat; als Schwefelzink: ZnS, in der Zinkblende vor. In kleinerer Menge findet es sich als kieselsaures Zink in dem ebenfalls Galmei genannten Kieselzinkerz: $Zn^2SiO^4 + H^2O$, und im Willemit: Zn^2SiO^4. Noch seltener finden sich Rotzinkerz: unreines Zinkoxyd: ZnO; Zinkspinell oder Gahnit: $ZnO \cdot Al^2O^3$; Zinkblüte: $ZnCO^3 + 2\,Zn(OH)^2$; Zinkvitriol: $ZnSO^4 + 7\,H^2O$ usw.

Pflanzen, welche auf den Halden der Zinkbergwerke wachsen, sind meist zinkhaltig. Mendel und Bradley fanden auch in der Leber von Sycolypus (einer Molluskenart) Zink, neben Kupfer.

Gewinnung. Während früher fast ausschließlich der Galmei zur Zinkgewinnung Verwendung fand, wird jetzt auch die Zinkblende dazu

Fig. 153. Fig. 154.



benutzt. Der zur Verwendung kommende Galmei wird zunächst geglüht (calciniert), um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, die Zinkblende dagegen zunächst vorsichtig geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um das Schwefelzink möglichst ohne Bildung von Zinksulfat in Zinkoxyd zu verwandeln. Das so auf die eine oder andere Weise gewonnene, aus unreinem Zinkoxyd bestehende Produkt wird alsdann mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Die Zinkdestillation geschieht entweder aus tönernen Muffeln, Fig. 153[1]), von denen 30 bis 40 in einem Gewölbeofen liegen (schlesisches Verfahren), oder aus feuerfesten, mit einer Eisenblechallonge (*g*) versehenen tönernen Röhren *e*, Fig. 154, von denen 100 bis 150 in einem gemeinschaftlichen Ofen erhitzt werden (belgisches und westfälisches Verfahren). Das Erhitzen der Muffeln, bzw. der Röhren geschieht jetzt meist durch Rege-

[1]) Die Muffeln (*M*) werden durch die Öffnung *o* des Ansatzrohres (*A*) beschickt und nach ·stillation durch die am Boden befindliche Öffnung entleert.

nerativgas. In England geschah früher die Destillation des Zinks in Tiegeln, in welche ein nach unten absteigendes Rohr eingesetzt war. In den eisernen Vorlagen sammelt sich bei der Destillation zunächst eine graue, pulverige, aus einem Gemenge von fein verteiltem Zink und Zinkoxyd bestehende Masse an, welche bei der nächsten Destillation wieder mit verwendet wird, oder als Zinkstaub technische Benutzung findet; später geht flüssiges Zink über. Das auf diese Weise gewonnene Zink: Werkzink, ist jedoch noch nicht rein, sondern meist noch mit anderen Metallen, wie Eisen, Blei, Arsen, Cadmium, verunreinigt. Um das Zink davon zu befreien, wird es gewöhnlich umgeschmolzen, d. h. bei mäßiger, den Schmelzpunkt nicht weit übersteigender Temperatur einige Zeit im Flusse erhalten und die sich an der Oberfläche im oxydierten Zustande ansammelnden Metalle abgeschäumt. Selten unterwirft man das Werkzink von neuem der Destillation in tönernen Retorten oder in Tiegeln, in die ein nach unten absteigendes Rohr, welches jedoch nahezu bis unter den Deckel des Tiegels reicht, eingesetzt ist (*Destillatio per descensum*). Das zuerst Übergehende, welches das Arsen und Cadmium hauptsächlich enthält, ebenso wie die letzten, in dem Destillationsgefäß verbleibenden Anteile, welche das Blei, Eisen usw. enthalten, werden hierbei gesondert.

Zur Entfernung des Arsens aus dem käuflichen Zink schmelze man etwa 1 kg davon in einem geräumigen hessischen Tiegel und führe auf den Boden desselben ein festes Stück Salmiak (etwa 20 g) derartig ein, daß die entwickelten Dämpfe die geschmolzene Masse gleichmäßig durchdringen. Zu diesem Zweck hülle man den Salmiak in ein Stück weitmaschiges Eisendrahtnetz und befestige dies an einem Eisenstab. Ist das Aufwallen des geschmolzenen Zinks vorüber, so gieße man dasselbe in einem dünnen Strahle unter Umrühren in Wasser. Sollte sich dieses Zink, nach dem Auswaschen mit Wasser, bei der Prüfung im Marshschen Apparat (s. S. 397) noch nicht arsenfrei erweisen, so ist dieselbe Operation zu wiederholen (Selmi).

Chemisch reines Zink läßt sich durch Destillation eines innigen Gemisches von reinem Zinkoxyd und Kohle bereiten. Das reinste Zink wird durch wiederholte elektrolytische Abscheidung des Metalls aus Chlorzink- oder aus basischen Zinksulfatlösungen erhalten. Das hierbei gewonnene Zink ist schwammig und bedarf daher noch des Umschmelzens. Die elektrolytischen Zinkgewinnungsmethoden sind zurzeit technisch noch nicht in größerem Umfange in Gebrauch.

Eigenschaften. Das Zink ist ein bläulichweißes Metall mit stark glänzendem, blätterig-kristallinischem Bruch. Beim langsamen Erkalten kristallisiert es in hexagonalen Pyramiden. Das Zink hat ein spezifisches Gewicht von 6,9 bis 7,2. Es schmilzt bei 417,6°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink ziemlich hart und mechanisch schwer zu zerkleinern. Erwärmt man dasselbe, so dehnt es sich zwischen 0 und 100° zunächst sehr stark aus (um $^1/_{32}$), zwischen 100 und 150° wird es geschmeidig, so daß es sich leicht zu Platten auswalzen und durch Hämmern bearbeiten läßt, bei 200° erlangt das Metall eine solche Sprödigkeit, daß man es pulvern kann. Das Zink siedet nach Violle bei 930°, nach Berthelot bei 920°; über 1000° läßt es sich bei Luftabschluß destillieren [1]). Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennt es mit

[1]) Das spezifische Gewicht des Zinkdampfes beträgt 2,25 (Luft = 1) oder 32,50 (H = 1), demnach ist sein Molekulargewicht = 2 × 32,50 = 65,0, d. h.

blendendem, bläulich weißem Licht zu Zinkoxyd, welches in lockeren, weißen Flocken herumfliegt (*Lana philosophica, Flores zinci*). An trockener Luft verändert sich das Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Zinkoxyd, bezüglich von basisch kohlensaurem Zink, welches das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von dem Zink zersetzt, wohl aber bei Glühhitze. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Zinksalze. Jedoch wird das chemisch reine Zink in Glasgefäßen von diesen Säuren nur sehr langsam angegriffen, leichter, wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man ihm eine Spur Platin in Gestalt einiger Tropfen Platinchlorid zusetzt. Ist die Schwefelsäure heiß und nicht genügend verdünnt, so findet gleichzeitig auch eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, infolge der Reduktion, welche ein Teil der Schwefelsäure durch den Wasserstoff erleidet. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst das Zink unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Auch von Salpetersäure wird das Zink gelöst; die neben Zinknitrat gebildeten Produkte sind jedoch je nach der Konzentration der Säure, und je nach der bei der Einwirkung obwaltenden Temperatur verschieden. Wasserstoff wird hierbei nicht entwickelt, welches auch die Temperatur und die Konzentration der Salpetersäure sein mag, indem der frei werdende Wasserstoff auf einen Teil der Salpetersäure reduzierend einwirkt, und hierdurch je nach den obwaltenden Bedingungen Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak gebildet werden.

Kali- und Natronlauge lösen das Zink, besonders wenn es mit Eisen oder Platin in Berührung ist, ebenfalls auf, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Zinkoxydkalium oder Zinkoxydnatrium.

Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Salzlösungen, so z. B. das Blei, das Kupfer, das Cadmium, das Quecksilber, das Platin, das Silber, das Arsen. Nicht gefällt werden dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die durch Zink fällbaren Metalle können daher bei der Darstellung von Zinksalzen aus unreinem Zink nicht in Lösung gehen, solange noch ungelöstes Zink vorhanden ist.

In seinen Verbindungen tritt das Zink als ein zweiwertiges Element auf. Die Salze desselben sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. In Wasser sind dieselben nur zum Teil löslich. Die in Wasser unlöslichen Zinksalze werden durch Säuren leicht zersetzt, und infolgedessen gelöst; dasselbe bewirken wässerige kaustische Alkalien.

Die wässerige Lösung der Zinksalze besitzt, infolge geringer hydrolytischer Spaltung derselben (vgl. S. 117), saure Reaktion und

gleich dem Atomgewicht desselben. Das Molekül des Zinks enthält daher nur ein Atom (vgl. S. 92). H. Biltz fand bei 1732 bis 1748° das spezifische Gewicht des Zinkdampfes zu 2,64 (Luft = 1).

einen widrig metallischen Geschmack. Die Zinksalze wirken brechenerregend und sind in größerer Dosis giftig.

Aus seinen Lösungen wird das Zink unmittelbar durch kein anderes Metall abgeschieden, dagegen erfolgt die Abscheidung, wenn man eine Zinklösung der Einwirkung des galvanischen Stromes aussetzt.

Anwendung. Das metallische Zink, dessen Gesamtproduktion jährlich mehr als 500 000 Tonnen (à 1000 kg) beträgt, findet wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Wasser, und wegen seiner leichten Schmelzbarkeit ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Gußgegenständen (Statuen, Ornamenten), von Bedachungen, von Dachrinnen, von Schiffsbeschlägen, von Gefäßen usw. Auch zur Herstellung von Legierungen, wie Messing, Tombak, Neusilber usw., sowie als Überzug von Eisenblech und Eisendraht — verzinktes oder galvanisiertes Eisen —, findet das Zink Anwendung.

Erkennung. Die Verbindungen des Zinks charakterisieren sich auf trockenem Wege durch folgendes Verhalten:

Mit Natriumcarbonat gemengt und auf der Kohle mittels der inneren Lötrohrflamme erhitzt, wird aus den Zinkverbindungen zunächst Zink reduziert. Da das reduzierte Metall jedoch sofort verdampft und sich dabei oxydiert, so kann dasselbe nicht als solches wahrgenommen werden, sondern macht sich nur in Gestalt eines weißen, in der Hitze gelben Beschlages von Zinkoxyd bemerkbar, welcher sich auf der Kohle ablagert. Dieser Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reduzierenden Lötrohrflamme angeblasen wird. Befeuchtet man denselben mit stark verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt sich der Beschlag grün (Rinmanns Grün). Die neutralen Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt; es tritt überhaupt keine Fällung ein, wenn die Flüssigkeit zuvor mit einer genügenden Menge Salzsäure angesäuert ist. Die Zinklösungen werden durch Schwefelwasserstoff nur bei großer Konzentration von S'-Ionen, bzw. Abwesenheit von H˙-Ionen (s. S. 260) vollständig gefällt, z. B. wenn die Säure, woran das Zink gebunden ist, eine schwache, z. B. Essigsäure, ist. In einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Zinklösung wird daher alles Zink als Schwefelzink abgeschieden, sobald man eine genügende Menge von Natrium- oder Ammoniumacetat der zu fällenden Flüssigkeit zufügt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag besteht aus weißem Schwefelzink: ZnS, welches unlöslich in kaustischen Alkalien, löslich in verdünnten Mineralsäuren ist. Schwefelammonium bewirkt direkt dieselbe Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydroxyd bewirken in Zinksalzlösungen einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)^2$, welcher sich jedoch in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder löst, und zwar als Zinkat: $Zn(OK)^2$, $Zn(ONa)^2$, bzw. als komplexes Zink-Ammoniakkation: $Zn(NH^3)^{2\cdot\cdot}$ oder $Zn(NH^3)^{n\cdot\cdot}$. Ammoniumcarbonat fällt Basisch-

Zinkcarbonat, welches im Überschuß des Fällungsmittels, namentlich unter Zusatz von Ammoniak, als Ammonium-Zinkcarbonat:

$$Zn(NH^4)^2(CO^3)^2 + aqu.,$$

löslich ist. Kohlensaures, phosphorsaures und oxalsaures Kalium oder Natrium erzeugen in Zinksalzlösungen weiße Niederschläge, welche löslich sind in verdünnten Mineralsäuren, ebenso auch in kaustischen Alkalien und in Ammoniak. Der durch Kalium- oder Natriumcarbonat hervorgerufene, aus Basisch-Zinkcarbonat bestehende Niederschlag löst sich auch zum Unterschiede von den Aluminiumsalzfällungen in Chlorammonium auf. Kaliumeisencyanür fällt aus den Lösungen der Zinksalze weißes, gallertartiges, in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure unlösliches, in Kali- oder Natronlauge lösliches Zinkeisencyanür: $Zn^2Fe(CN)^6$.

Handelt es sich um den Nachweis von Zink bei Gegenwart von organischen Substanzen — in toxikologischen Fällen —, so wird man die Masse entweder vorsichtig in einem Muffelofen einäschern und den Rückstand mit Salzsäure extrahieren, oder man wird dieselbe in zerkleinertem Zustande mittels Salzsäure und Kaliumchlorat oxydieren (s. S. 595). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene klare salzsaure Lösung sättigt man nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, filtriert den nach einiger Zeit etwa entstandenen Niederschlag ab und versetzt das Schwefelwasserstoff enthaltende Filtrat in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Ammoniak im geringen Überschuß. Der ausgeschiedene weiße oder grauweiße, häufig zunächst sehr fein verteilte Niederschlag von Schwefelzink ist, nach dem vollständigen Absetzen in dem gut verschlossenen Kolben, auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, gut bedeckt, auszuwaschen, dann durch Aufgießen von erwärmter verdünnter Salzsäure zu lösen und die Lösung zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Hierauf füge man eine kleine Menge Chlorwasser zu, um etwa vorhandenes Eisen zu oxydieren, mache die Mischung, nachdem der Chlorgeruch verschwunden ist, mit Ammoniak stark alkalisch, stelle sie zum Absetzen beiseite und filtriere nach eingetretener Klärung. Das Filtrat versetze man alsdann mit Essigsäure ... und leite Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die Gegenwart des Zinks gibt sich ... durch das ... Auftreten einer weißen Trübung, bzw. durch die Ausscheidung eines weißen oder grauweißen, flockigen Niederschlages zu erkennen. [illegible]

[illegible]

Soll **Regenwasser** oder anderes **Wasser** auf seinen Zinkgehalt geprüft werden, so dampfe man ein größeres Quantum (5 bis 10 Liter), unter Zusatz von wenig Salzsäure, auf ein kleines Volum ein, mache die rückständige Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, sättige dieselbe mit Schwefelwasserstoff und verfahre weiter, wie vorstehend erörtert ist.

In entsprechender Art ist auch **Wein** und **Bier** (500 bis 1000 ccm) auf Zink zu prüfen. Vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist es jedoch zweckmäßig, die organische Substanz durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat (s. oben) zu zerstören.

Im **Wein** und **Bier** kann der Nachweis des Zinks auch in der Weise geführt werden, daß man diese Flüssigkeiten (500 bis 1000 ccm) mit Salzsäure ansäuert und mit etwas Ferrocyankaliumlösung versetzt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Filter nebst Niederschlag werde dann in der äußersten Spitze der Flamme (in der Platinspirale) eingeäschert und der Aschenrückstand mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Der filtrierte Auszug werde schließlich in 2 Tle. geteilt und der eine mit H^2S gesättigt, der andere mit Salzsäure und wenig Ferrocyankaliumlösung versetzt.

Auch im **Regenwasser** usw. kann der Nachweis von Zink (bei Abwesenheit von Blei) direkt in obiger Weise mit Salzsäure und Ferrocyankalium geführt werden. Vor dem Zusatz des Ferrocyankaliums füge man jedoch dem Wasser (5 bis 10 Liter) etwas verdünnte Eiweißlösung zu. Der Niederschlag setzt dann derartig gut ab, daß die darüber stehende Flüssigkeit klar abgegossen und der Niederschlag hierauf leicht gesammelt und ausgewaschen werden kann. Das gleiche ist unter obigen Bedingungen auch bei **Fruchtsäften**, nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, ausführbar.

Nachweis von Zinkoxyd in Kautschuk- oder Gummiwaren. Die zu untersuchenden Gegenstände werden in feine Schnitzel zerschnitten und diese allmählich in geschmolzenen Salpeter (in einem Silbertiegel oder dünnwandigen Eisentiegel) eingetragen. Die vollständig weiße Masse werde mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser aufgeweicht, ein etwaiger aus Bleisulfat bestehender Niederschlag abfiltriert, die saure Lösung dann nötigenfalls mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Filtrat davon, wie vorstehend erörtert ist, behandelt.

Nach dem Gesetz vom 25. Juni 1887 soll zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, von Saugringen und Warzenhütchen blei- oder zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet werden. Zur Herstellung von Trinkbechern, Spielwaren (mit Ausnahme der massiven Bälle), Leitungen für Bier, Wein oder Essig darf bleihaltiger Kautschuk nicht Verwendung finden.

Über die Benutzung zinkhaltiger Farben, s. S. 408 u. f.

Quantitative Bestimmung des Zinks. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht als Zinkoxyd: ZnO, oder als Schwefelzink: ZnS.

a) **Als Zinkoxyd.** Die von **Ammoniaksalzen freie** Lösung des Zinks werde bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt, hierauf zum Kochen erhitzt und sodann noch Natriumcarbonatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugefügt. Ein weiteres Kochen der Mischung ist wegen der eintretenden Rückzersetzung des gebildeten Basisch-Zinkcarbonats zu vermeiden. Das gleiche ist der Fall mit einem beträchtlichen Überschuß von Natriumcarbonat, welcher das Basisch-Zinkcarbonat leicht natronhaltig macht. Der auf diese Weise erzielte Niederschlag von Basisch-Zinkcarbonat ist zunächst durch Dekantieren, schließlich auf dem Filter mit heißem Wasser sorgfältig auszuwaschen, sodann zu

Von dem zu prüfenden Zinkerz koche man 0,5 bis 2 g (je nach dem gehalt) mit Salzsäure, dampfe zur Abscheidung der Kieselsäure zur kne ein, durchfeuchte den Rückstand mit Salzsäure, nehme ihn dann Wasser auf und fälle aus der salzsauren Lösung Blei, Kupfer usw. mit refelwasserstoff, befreie das Filtrat durch Eindampfen davon, oxydiere Eisen durch Erwärmen mit Bromwasser und spüle die Lösung in einen ccm-Kolben. Hierauf setze man so viel Ammoniak zu, daß das aushiedene Zinkhydroxyd vollständig wieder gelöst wird, fülle bis zur Marke lasse absetzen und titriere 50 ccm der klaren Lösung mit obiger Schwefelriumlösung. Bei stark eisenhaltigen Zinkerzen ist das durch Ammoniak ällte (zinkhaltige) Eisenhydroxyd abzufiltrieren, auszuwaschen, nochmals Salzsäure zu lösen, diese Lösung in einem 250 ccm-Kolben von neuem mit amoniak im Überschuß zu versetzen, zur Marke aufzufüllen und 50 ccm r klaren Lösung mit Schwefelnatriumlösung zu titrieren. Der hierdurch ch ermittelte Zinkgehalt ist zu dem bei der ersten Bestimmung gefundenen addieren.

Über die maßanalytische Bestimmung des Zinks unter Anwenung von Ferrocyankalium s. E. Rupp, Archiv der Pharmazie 1903.

Bestimmung des Bleies im Zink. 20 bis 50 g Zink werden in einem Erlenmeyerschen Kolben (s. S. 153) in verdünnter reiner Schwefelsäure 1 : 5) derartig gelöst, daß noch eine kleine Menge des angewendeten Zinks ungelöst bleibt. Hierauf lasse man absetzen, filtriere die Lösung, ohne das im Rückstande verbliebene Zink, Blei, Cadmium, Kupfer auf das Filter zu bringen, ab, und wasche den Rückstand wiederholt durch Dekantieren in ähnlicher Weise mit Wasser aus. Das Ungelöste werde alsdann in Salpetersäure gelöst, die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein kleines Volum eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde sodann mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit ihrem halben Volum Alkohol versetzt und nach dem Absetzen, ohne den Niederschlag mit auf das Filter zu bringen, durch ein gewogenes Filter (s. S. 269) möglichst abfiltriert. Das zurückgebliebene Bleisulfat werde hierauf nochmals mit Wasser aufgenommen, das Gemisch abermals mit seinem halben Volum Alkohol versetzt, der Niederschlag schließlich auf dem nämlichen Filter gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen (vgl. S. 729).

Zur Ermittelung des Eisengehalts im Zink löse man 2 bis 10 g davon vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure auf, und bestimme das Eisen in der stark mit Wasser verdünnten, von ausgeschiedenem Blei möglichst getrennten Lösung maßanalytisch mittels Chamäleonlösung (s. Eisen).

Prüfung des Zinks. Das gewöhnliche Zink des Handels ist niemals rein, sondern enthält stets größere oder geringere Mengen von Blei, Cadmium, Eisen, Arsen, bisweilen auch Schwefel, Kohle und Phosphor.

Die fremden Metalle, besonders das Blei und Cadmium, bleiben als eine schwarze, schwammige Masse zurück, wenn man das zerkleinerte Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und Sorge trägt, daß ein Stückchen metallisches Zink dabei ungelöst bleibt. Leitet man das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas in eine Lösung von Bleiacetat, so trete keine Schwärzung von gebildetem Schwefelblei ein: Schwefel. Der Nachweis von Arsen oder Antimon im Zink geschieht im Marshschen Apparat (s. dort), der des Phosphors in der unter Ausmittelung von Phosphor (S. 353), bzw. bei Abwesenheit von Arsen, in der S. 218 besprochenen Weise.

Die durch vollständiges Auflösen des reinen Zinks in Salzsäure erhaltene Lösung erleide durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung: Blei, Kupfer, Cadmium. Sehr kleine Mengen von

ig zu glühen und nach dem Erkalten im Exsikkator als Zink-
ı wägen. Das Filter ist zuvor möglichst von dem Nieder-
freien und in der äußersten Spitze der Flamme zu ver-
thält die Lösung des zu bestimmenden Zinksalzes Ammoniak-
so sie mit dem Natriumcarbonat so lange zu erwärmen, bis nach
usatz davon kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist. In letz-
le ist jedoch zweckmäßiger das Zink als Schwefelzink zur Wägung

ls Schwefelzink. Enthält die zu bestimmende Zinklösung be-
Mengen von Ammoniaksalzen, so pflegt man gewöhnlich daraus
bei mäßiger Wärme als Schwefelzink abzuscheiden, und es als
r Wägung zu bringen. Die Fällung geschieht entweder durch
n mäßigem Überschuß angewendetes Schwefelammonium bei Gegen-
n Ammoniaksalzen, oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer,
ien Mineralsäuren enthaltender Lösung, bei Gegenwart von Ammo-
at. In beiden Fällen läßt man den voluminösen Niederschlag in
rlenmeyerschen Kolben (s. S. 153) möglichst absetzen, wäscht ihn
Male durch Dekantieren mit Schwefelwasserstoff und etwas Chlor-
um enthaltendem Wasser aus, sammelt ihn alsdann auf dem Filter
ht ihn schließlich, gut bedeckt, mit schwefelwasserstoffhaltigem
llständig aus. Nach dem Trocknen glüht man das Schwefelzink
Zusatz einer kleinen Menge Schwefelpulver, im Wasserstoffstrom
, läßt dasselbe darin erkalten, wägt den Rückstand und wiederholt
rationen bis zum konstanten Gewicht. Der aus Schwefelzink: ZnS,
e Rückstand ist nach dem Ansatz:

$$\underset{(97,4)}{ZnS} : \underset{(81,4)}{ZnO} = \text{gefundene Menge } ZnS : x$$

auf Zinkoxyd zu berechnen.

Bei der Scheidung von Zink und Kupfer wende man die Lösung der beiden Metalle in einer Verdünnung von 1 : 200 an, setze $^1/_5$ Volum Salzsäure von 1,10 spezif. Gew. zu und fälle alsdann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff in mäßigem Überschuß aus. Das Schwefelkupfer ist baldmöglichst abzufiltrieren, zunächst mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen und schließlich das Zink in dem Filtrat als Schwefelzink zu bestimmen.

Behufs maßanalytischer Bestimmung wird das Zink in ammoniakalischer Lösung mittels titrierter Schwefelnatriumlösung gefällt (Schaffner). Zur Erkennung der Endreaktion nimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung mittels eines Glasstabes heraus und bringt ihn auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Eisenchlorid- oder Nickelchlorürlösung zusammen. Das Zink ist ausgefällt, sobald hierbei das Auftreten einer Schwärzung zu beobachten ist.

Die Schwefelnatriumlösung wird aus Natronlauge von 10 Proz., wie S. 665 für K^2S-Lösung angegeben ist, bereitet. Sie ist so weit mit Wasser zu verdünnen, daß 1 ccm derselben annähernd 0,01 g Zink entspricht. Dieselbe ist in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren und vor dem Gebrauch gegen Zinklösung von bekanntem Gehalt neu einzustellen. Letztere Lösung wird durch Auflösen von 43,98 g reinsten, lufttrockenen, zerriebenen, zwischen Fließpapier gepreßten Zinksulfats zu 1 Liter bereitet; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,01 g Zink. Zur Einstellung der Schwefelnatriumlösung mißt man 25 ccm dieser Zinklösung mittels Pipette ab und fügt so viel Ammoniak zu, bis der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst ist. Der Ammoniaküberschuß darf nur ein geringer sein.

Von dem zu prüfenden Zinkerz koche man 0,5 bis 2 g (je nach dem Zinkgehalt) mit Salzsäure, dampfe zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein, durchfeuchte den Rückstand mit Salzsäure, nehme ihn dann mit Wasser auf und fälle aus der salzsauren Lösung Blei, Kupfer usw. mit Schwefelwasserstoff, befreie das Filtrat durch Eindampfen davon, oxydiere das Eisen durch Erwärmen mit Bromwasser und spüle die Lösung in einen 250 ccm-Kolben. Hierauf setze man so viel Ammoniak zu, daß das ausgeschiedene Zinkhydroxyd vollständig wieder gelöst wird, fülle bis zur Marke auf, lasse absetzen und titriere 50 ccm der klaren Lösung mit obiger Schwefelnatriumlösung. Bei stark eisenhaltigen Zinkerzen ist das durch Ammoniak gefällte (zinkhaltige) Eisenhydroxyd abzufiltrieren, auszuwaschen, nochmals in Salzsäure zu lösen, diese Lösung in einem 250 ccm-Kolben von neuem mit Ammoniak im Überschuß zu versetzen, zur Marke aufzufüllen und 50 ccm der klaren Lösung mit Schwefelnatriumlösung zu titrieren. Der hierdurch noch ermittelte Zinkgehalt ist zu dem bei der ersten Bestimmung gefundenen zu addieren.

Über die maßanalytische Bestimmung des Zinks unter Anwendung von Ferrocyankalium s. E. Rupp, Archiv der Pharmazie 1903.

Bestimmung des Bleies im Zink. 20 bis 50 g Zink werden in einem Erlenmeyerschen Kolben (s. S. 153) in verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 5) derartig gelöst, daß noch eine kleine Menge des angewendeten Zinks ungelöst bleibt. Hierauf lasse man absetzen, filtriere die Lösung, ohne das im Rückstande verbliebene Zink, Blei, Cadmium, Kupfer auf das Filter zu bringen, ab, und wasche den Rückstand wiederholt durch Dekantieren in ähnlicher Weise mit Wasser aus. Das Ungelöste werde alsdann in Salpetersäure gelöst, die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein kleines Volum eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde sodann mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit ihrem halben Volum Alkohol versetzt und nach dem Absetzen, ohne den Niederschlag mit auf das Filter zu bringen, durch ein gewogenes Filter (s. S. 269) möglichst abfiltriert. Das zurückgebliebene Bleisulfat werde hierauf nochmals mit Wasser aufgenommen, das Gemisch abermals mit seinem halben Volum Alkohol versetzt, der Niederschlag schließlich auf dem nämlichen Filter gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen (vgl. S. 729).

Zur Ermittelung des Eisengehalts im Zink löse man 2 bis 10 g davon vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure auf, und bestimme das Eisen in der stark mit Wasser verdünnten, von ausgeschiedenem Blei möglichst getrennten Lösung maßanalytisch mittels Chamäleonlösung (s. Eisen).

Prüfung des Zinks. Das gewöhnliche Zink des Handels ist niemals rein, sondern enthält stets größere oder geringere Mengen von Blei, Cadmium, Eisen, Arsen, bisweilen auch Schwefel, Kohle und Phosphor.

Die fremden Metalle, besonders das Blei und Cadmium, bleiben als eine schwarze, schwammige Masse zurück, wenn man das zerkleinerte Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und Sorge trägt, daß ein Stückchen metallisches Zink dabei ungelöst bleibt. Leitet man das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas in eine Lösung von Bleiacetat, so trete keine Schwärzung von gebildetem Schwefelblei ein: Schwefel. Der Nachweis von Arsen oder Antimon im Zink geschieht im Marshschen Apparat (s. dort), der des Phosphors in der unter Ausmittelung von Phosphor (S. 353), bzw. bei Abwesenheit von Arsen, in der S. 218 besprochenen Weise.

Die durch vollständiges Auflösen des reinen Zinks in Salzsäure erhaltene Lösung erleide durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung: Blei, Kupfer, Cadmium. Sehr kleine Mengen von

Blei, Kupfer und Cadmium lassen sich in dem Zink dadurch erkennen, daß man die salzsaure Lösung desselben mit Natriumacetat, zur Bindung der freien Säure, versetzt und alsdann nur eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser zufügt. Läßt man den hierdurch gebildeten Niederschlag, nach gelindem Erwärmen, absetzen, so gibt sich die Gegenwart jener Fremdmetalle durch die Färbung desselben zu erkennen. Das Filtrat von diesem Niederschlage liefere dann, nach Zusatz von Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser, möglichst einen rein weißen Niederschlag von Schwefelzink. Die Anwesenheit von Eisen würde sich durch eine schmutzig-grüne Färbung desselben kennzeichnen. Ein Eisengehalt des Zinks kann auch in der salzsauren Lösung desselben, nachdem sie zuvor mit einer geringen Menge Kaliumchlorat gekocht worden ist, an der Rotfärbung, welche nach dem Erkalten ein Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung veranlaßt, leicht erkannt werden.

Zincum granulatum. Das Zink kann leicht gekörnt werden durch Eingießen des geschmolzenen Metalls in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, unter stetem starken Umrühren.

Der Zinkstaub (vgl. S. 765 u. 776) bildet ein feines graues Pulver, welches als Reduktionsmittel, namentlich in der Farbenfabrikation, Verwendung findet. Guter Zinkstaub enthält 80 bis 90 Proz. metallischen Zinks, der Rest besteht aus Zinkoxyd und Basisch-Zinkcarbonat, sowie kleinen Mengen von Cadmium, Blei usw. Der Wert des Zinkstaubes bemißt sich nach der Menge des darin enthaltenen metallischen Zinks.

Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes wäge man etwa 0,5 g einer Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Menge in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche von etwa 100 ccm Inhalt, setze einige Glasperlen und alsdann 25 ccm Normal-Jodlösung (12,7 g Jod, 25 g Jodkalium zu 100 ccm) zu. Hierauf stelle man die Mischung unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang beiseite, spüle dieselbe in ein Becherglas, setze Essigsäure vorsichtig bis zur Klärung zu und titriere das nicht gebundene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. S. 287) zurück. Zieht man diese Menge von 3,175 g J (= 25 ccm Normal-Jodlösung) ab, so ergibt die Differenz das durch das vorhanden gewesene Zink gebundene Jod (Topf). Letzteres ist dann nach der Gleichung:

$$\underset{65,4}{Zn} + \underset{254}{2\,J} = Zn J^2$$

auf Zink zu berechnen. Bei stark bleihaltigem Zinkstaube fallen die Resultate etwas zu hoch aus.

Verbindungen des Zinks.

Das Zink bildet in seinen Verbindungen ausschließlich farblose, zweiwertige Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$. Die wasserlöslichen Zinkverbindungen zeigen infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung (vgl. S. 117) saure Reaktion.

Chlorzink: $ZnCl^2$.

Molekulargewicht: 136,4 *(135,26 H = 1; 136,30 O = 16).*

(In 100 Tln., Zn: 47,97, Cl: 52,03.)

Syn.: *Zincum chloratum, Zincum muriaticum, Butyrum zinci,* salzsaures Zink, Zinkchlorid, Zinkbutter.

Geschichtliches. Das Chlorzink wurde zuerst von Glauber 1648 im unreinen Zustande als *Oleum lapidis calaminaris* durch Lösen von Galmei

in Salzsäure dargestellt. Die sogenannte Zinkbutter, *Butyrum zinci* — wasserfreies Chlorzink — bereitete Hellot 1735 durch Destillation von Zinkoxyd mit Salmiak; das gleiche Präparat erhielt Pott 1741 durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid.

Das wasserfreie Chlorzink wird erhalten durch Verbrennen dünner Zinkblättchen im Chlorgas, oder durch Abdampfen der wässerigen Lösung des Chlorzinks und Destillieren des Rückstandes. Auch durch Destillation eines Gemisches aus 1 Tl. Zinkfeile und 2 Tln. Quecksilberchlorid, oder eines innigen Gemenges von 16 Tln. wasserfreien Zinkvitriols und 12 Tln. Chlornatrium, kann dasselbe bereitet werden.

Das offizinelle Chlorzink, welches stets kleinere oder größere Mengen von Wasser enthält, wird durch Eindampfen einer wässerigen Chlorzinklösung zur Trockne gewonnen. Letztere erhält man am einfachsten, wenn man in einer Porzellanschale 5 Tle. eisen- und bleifreies Zinkweiß mit 20 Tln. destillierten Wassers anreibt und dann 18 Tle. reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl zufügt. Durch gelindes Erwärmen im Wasserbade löst sich das Zinkoxyd leicht auf:

ZnO	+	2 HCl	=	$ZnCl^2$	+	H^2O
Zinkoxyd		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasser.
(81,4)		(73 = 292 v. 25 Proz.)		(136,4)		

Ist alles Zinkoxyd gelöst, so filtriere man die Flüssigkeit durch Asbest, oder nach genügender Verdünnung auch durch Papier. Die klare, noch mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung ist alsdann in einer Porzellanschale im Sandbade oder auf einem Drahtnetz unter stetem Umrühren so weit einzudampfen, bis die Masse anfängt, bröckelig zu werden. Dann läßt man erkalten und bringt das Salz sofort in trockene, wohl verschließbare Gefäße. Sobald die Salzmasse anfängt, breiartige Beschaffenheit anzunehmen, muß die Hitze gemäßigt werden, weil sonst eine zu starke Bildung von basischem Chlorzink — Zinkoxychlorid — stattfindet. Eine schwache Zersetzung ist bei dem Eindampfen zur Trockne nicht zu vermeiden, da etwas Chlorwasserstoff entweicht und infolgedessen etwas Zinkoxyd gebildet wird, welches sich mit dem unzersetzten Chlorzink zu Basisch-Chlorzink — Zinkoxychlorid — verbindet. Es empfiehlt sich daher, dem Chlorzink, sobald es breiartige Konsistenz angenommen hat, noch einige Tropfen Salzsäure (vielleicht auch einen Tropfen Salpetersäure) zuzusetzen. 10 Tle. Zinkoxyd liefern theoretisch 16,75 Tle. wasserfreies Chlorzink:

$$81{,}4 : 136{,}4 = 10 : x; \quad x = 16{,}75.$$

Sollte das angewendete Zinkweiß bleihaltig sein, so ist die Lösung desselben vor der Filtration noch 24 Stunden lang mit etwas metallischem, eisenfreiem Zink behufs Abscheidung des Bleies zu digerieren.

Auch durch Auflösen von 1 Tl. metallischen Zinks in einem Gemisch von $4^1/_2$ Tln. offizineller reiner Salzsäure und 4 Tln. destillierten Wassers, wobei man Sorge trägt, daß eine kleine Menge Zink ungelöst bleibt, läßt sich eine Lösung von Chlorzink bereiten:

Zn	+	2 HCl	=	$ZnCl^2$	+	2 H
(65,4)		(73 = 292 v. 25 Proz.)		(136,4)		

Die auf letztere Weise erhaltene Chlorzinklösung ist jedoch vor dem Eindampfen von Eisen zu befreien. Es geschieht dies, wie bei der Bereitung des Zinkvitriols, mittels Chlor und Zinkoxyd (s. dort).

Eigenschaften. Das wasserfreie Chlorzink bildet kleine oktaedrische Kristalle, das offizinelle eine kristallinische, weiße, bröckelige,

tzende Masse, welche sehr zerfließlich ist und infolgedessen
chlossen aufbewahrt werden muß. Erhitzt, schmilzt dasselbe
) und verflüchtigt sich größtenteils unzersetzt bei 730° C,
inen kleinen Rückstand von Basisch-Chlorzink hinterlassend.
zifische Gewicht des wasserfreien Chlorzinks beträgt 2,75. In
und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. Infolge eines
Gehaltes an Basisch-Chlorzink löst sich das Chlorzink gewöhn-
einer etwas trüben Flüssigkeit auf, die jedoch auf Zusatz von
Salzsäure sich sofort klärt. Die wässerige Chlorzinklösung be-
aure Reaktion und einen unangenehmen, ätzenden Geschmack.
r sehr konzentrierten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung
et sich das Chlorzink in sechsseitigen, 1 Mol. Kristallwasser ent-
den Tafeln: $ZnCl^2 + H^2O$, ab. Nach Mylius kristallisiert das
rzink auch mit $1^1/_2$, $2^1/_2$ und 3 Mol. Wasser.

Wegen der großen Verwandtschaft zum Wasser wird das wasser-
Chlorzink häufig als Ätzmittel, sowie als Wasser entziehender Stoff
zt. Eine Lösung von 66 Tln. Chlorzink in 34 Tln. Wasser,
pezif. Gew. 1,80, versetzt mit 6 Tln. Jodkalium und so viel Jod,
in der Mischung lösen will, dient bei mikroskopischen Unter-
gen als Reagens auf Zellulose (eintretende Blaufärbung).

s rohe Chlorzink, welches durch Auflösen von Zinkblende
lmei oder auch von metallischem Zink in roher Salzsäure und
mpfen der so gewonnenen Lösung bereitet wird, dient zum Imprägnieren des Holzes, zur Konservierung anatomischer Präparate usw. Eine Lösung von 1 Tl. Rohzink in 5 Tln. roher Salzsäure, versetzt mit 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Salmiak, dient als **Lötwasser**, ein Gemisch aus 2 Tln. rohem Chlorzink und 1 Tl. Salmiak als **Lötsalz**.

Digeriert man eine konzentrierte Chlorzinklösung mit Zinkoxyd, so vereinigen sich beide Verbindungen zu Oxychloriden von wechselnder Zusammensetzung, die anfangs eine plastische, allmählich erhärtende Masse, welche als Kitt verwendbar ist, bilden.

Mit Chlorammonium und den Chlorverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich das Chlorzink zu kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B. $ZnCl^2 + 2NH^4Cl$, Chlorzink-Chlorammonium; $ZnCl^2 + 2KCl$, Chlorzink-Chlorkalium usw. Auch mit Ammoniak verbindet sich das Chlorzink in mehreren Verhältnissen. Durch Einleiten von Ammoniak in eine klare Lösung von Chlorzink in absolutem Alkohol entsteht die weiße, pulverige, geruchlose Verbindung $ZnCl^2 + 2NH^3$. Letztere Verbindung scheidet sich bisweilen auch in den Leclanché-Elementen aus.

Das spezifische Gewicht von Chlorzinklösungen beträgt nach Kremers bei 19,5° C:

Proz. $ZnCl^2$:	5	10	15	20	25	30	40	50
Spezif. Gew.:	1,045	1,091	1,137	1,186	1,238	1,291	1,420	1,566

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen Chlorzinks ergibt sich durch folgendes Verhalten:

Es sei weiß und trocken; verflüchtige sich beim Erhitzen bis auf einen sehr kleinen Rückstand von Zinkoxyd; löse sich in gleichviel Wasser zu einer wenig trüben Flüssigkeit, die auf Zusatz von einem Tropfen Salz-

säure klar, durch weiteren Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol aber nicht getrübt wird: fremde Salze.

Die wässerige, mit Salzsäure sauer gemachte Lösung des Chlorzinks (1 : 10) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlasse nur eine rein weiße Fällung; fremde Metalle würden eine schmutzige Färbung des Niederschlages, namentlich nach dem Absetzen desselben, bedingen. Das Filtrat hiervon hinterlasse nach dem vollständigen Ausfällen des Zinks durch H^2S, Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand.

Chlorbaryum trübe die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung (1 : 10), selbst bei längerem Stehen, nicht: schwefelsaures Salz.

Die wässerige Chlorzinklösung (1 : 10) gebe auf Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung einen rein weißen, in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Zusatz von etwas Salmiakgeist, sich vollständig wieder lösenden Niederschlag: Calcium-, Eisensalze —; ein Zusatz von wenig Natriumphosphatlösung veranlasse in dieser stark ammoniakalischen Lösung, selbst nach längerer Zeit, keine kristallinische Abscheidung: Magnesiumsalz.

Ein Gehalt an Eisen läßt sich ferner in der salzsauren, wässerigen Lösung des zu prüfenden Chlorzinks durch Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung an der eintretenden Rotfärbung erkennen.

Die wässerige, mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischte Chlorzinklösung (1 : 5) zeige beim Überschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zone: Salpetersäure.

Bromzink: $ZnBr^2$, bildet eine zerfließliche, sublimierbare Masse. Die Darstellung desselben entspricht der des Chlor- und Jodzinks.

Jodzink: ZnJ^2. Fein verteiltes Zink und Jod vereinigen sich direkt zu farblosem, beim Erhitzen in Nadeln sublimierendem Jodzink. Eine wässerige Lösung desselben wird leicht durch Digerieren von überschüssiger Zinkfeile (1 Tl.) mit Jod (3 Tln.) und Wasser (10 Tln.) erhalten. Letztere Lösung dient zur Herstellung des Jodzink-Stärkekleisters. Im Vakuum verdampft, liefert die wässerige Jodzinklösung farblose, hygroskopische, oktaedrische Kristalle, welche sich an der Luft gelbbraun färben. Mit den Jodverbindungen der Alkalimetalle liefert das Jodzink zerfließliche Doppelsalze.

Liquor Amyli volumetricus, wird als Indikator für jodometrische Bestimmungen dargestellt, indem man 4 g Stärke (*Amylum Marantae*) mit 20 g Chlorzink und 100 g Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis zur Lösung der Stärke kocht, die Flüssigkeit alsdann mit Wasser zum Liter verdünnt und nach dem Absetzen filtriert.

Jodzinkstärkelösung. 1 Liter obiger Stärkelösung werde mit Jodzinklösung (aus 2 g Jod *ex tempore* bereitet, siehe oben) versetzt und nötigenfalls filtriert. Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinks.

Das Zink liefert mit dem Sauerstoff direkt nur eine Verbindung, das Zinkoxyd: ZnO, dem das Zinkhydroxyd: $Zn(OH)^2$, entspricht.

Zinkoxyd: ZnO.

Molekulargewicht: 81,4 *(80,78 H = 1)*.

(In 100 Tln., Zn: 80,34, O: 19,66.)

Geschichtliches. Das Zinkoxyd wurde bereits im Altertum als weißer Rauch bei der Bearbeitung zinkhaltiger Substanzen beobachtet und

..a oaer Pompholix bezeichnet. Die Alchemisten des Mittelalters lasselbe seiner lockeren, wolligen Beschaffenheit wegen *Lana philo*-ler wegen der Ähnlichkeit mit den Schneeflocken *Nix alba*, woraus ..er die Bezeichnung *Nihilum album* entstanden ist.

·kommen. Das Zinkoxyd findet sich verunreinigt mit Mangan Natur als Rotzinkerz oder Zinkit. Zuweilen setzt es sich ı kristallisierten Zustande in den Spalten der Zinkdestillations-ı ab.

.rstellung. Das Zinkoxyd wird entweder durch Verbrennen des ı Zinks an der Luft oder durch Glühen von Zinkhydroxyd, von kcarbonat oder von Zinknitrat erhalten.

..igenschaften. Das natürlich vorkommende Zinkoxyd: Zinkit ɔtzinkerz, bildet ebenso wie das in den Spalten der Zinköfen ın Kristallen absetzende Zinkoxyd hexagonale Kristalle vom Gew. 5,6 bis 6,0. Das durch Verbrennen von Zink oder durch von Basisch-Zinkcarbonat bereitete Präparat ist ein weißes, im ..sgebläse unschmelzbares, in der Hitze sich gelb färbendes, ..s Pulver. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber ..n. Durch Wasserstoff kann das Zinkoxyd nur sehr schwierig ..ll reduziert werden, leicht dagegen durch Kohle.

..itzt man das amorphe Zinkoxyd im Sauerstoffstrom auf eine ..e Temperatur, so geht es in den kristallisierten Zustand, und ebenfalls in hexagonale Kristalle, über.

An der Luft aufbewahrt, zieht das amorphe Zinkoxyd leicht Kohlensäureanhydrid an. Das Zinkoxyd verändert Lackmuspapier nicht, wenn es in angefeuchtetem Zustande damit in Berührung gebracht wird.

a) Käufliches Zinkoxyd, Zinkweiß.

Syn.: *Zincum oxydatum venale*, *Zincum oxydatum via sicca paratum*, *Flores zinci*, Zinkblumen.

Darstellung. Erhitzt man das Zink an der Luft zum Glühen, so verbrennt es mit blendender, bläulichweißer Flamme zu Zinkoxyd, welches in lockeren Flocken niederfällt. Will man auf diese Weise Zinkoxyd darstellen, so trägt man in weißglühende Retorten, welche den zur Leuchtgasfabrikation verwendeten sehr ähnlich sind, eine bis zwei Zinkplatten durch eine vordere Öffnung ein. Die sich entwickelnden Zinkdämpfe stoßen auf einen, etwa auf 300° erwärmten Luftstrom, welcher dieselben sofort zu Zinkoxyd oxydiert und letzteres als lockere Masse in Kammern, von denen mehrere miteinander in Verbindung stehen, fortführt. In der Retortennähe fällt ein grauweißes, schweres, aus einem Gemenge von fein verteiltem Zink und Zinkoxyd bestehendes Pulver: Zinkstaub —, nieder, während in den entfernter belegenen Kammern sich weißes Zinkoxyd als lockeres, fein verteiltes Pulver absetzt.

In einigen Fabriken wird das Zinkweiß auch direkt aus Zinkerzen (Galmei oder gerösteter Zinkblende) dargestellt. Die mit Kohle gemengten Erze werden zu diesem Zweck auf den Rost eines Ofens gebracht, auf welchem sich glühender Koks befindet. Hierdurch wird zunächst metallisches

Zink gebildet, welches verdampft und teilweise oxydiert wird. Diese anfänglich mit Kohleteilchen noch vermischten Dämpfe werden durch ein Rohr zunächst in einen Raum geleitet, in dem sich der Zinkstaub ansammelt. Sobald die Zinkdämpfe jedoch durch die weiter zugeführte Luft vollständig zu Zinkoxyd oxydiert werden, so wird ein zweites, vorher geschlossenes Abzugsrohr geöffnet und das gebildete Zinkweiß durch einen Ventilationsexhaustor in die Kondensationskammern übergeführt.

Prüfung. Das Zinkweiß, welches sich meist im Handel in sehr großer Reinheit befindet, sei ein weißes, in 10 Tln. verdünnter Essigsäure (von 30 Proz.) ohne Aufbrausen, leicht und bei gelindem Erwärmen vollständig lösliches Pulver: metallisches Zink setzt sich als graues Pulver ab. In dieser Lösung entstehe auf Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung ein rein weißer, in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit, wieder vollständig löslicher Niederschlag. Ein Zusatz von wenig Ammoniumoxalat- und Natriumphosphatlösung verursache in dieser stark ammoniakalischen Lösung keine Abscheidung: Calcium-, Magnesiumsalze. Fügt man zu dieser ammoniakalischen Lösung Schwefelwasserstoffwasser, so entstehe nur ein rein weißer, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Schwefelzink. Ein Blei-, Eisen-, Cadmiumgehalt würde sich durch eine schmutziggraue oder gelbliche Färbung des Niederschlages, namentlich nach dem Absetzen desselben, bemerkbar machen. Das gleiche sei der Fall, wenn ein Teil obiger Lösung in verdünnter Essigsäure mit wenig Schwefelwasserstoffwasser versetzt und zum Absetzen beiseite gestellt wird. Sehr kleine Mengen von Blei lassen sich in dem Zinkweiß auch erkennen, wenn man dasselbe in einer Porzellanschale ausbreitet, auf die Oberfläche Schwefelwasserstoffgas kurze Zeit einwirken läßt und dann die Färbung mit der einer Probe des ursprünglichen Präparats vergleicht.

Ein Bleigehalt bis zu $^1/_2$ Proz. läßt sich nach E. Biltz noch in folgender Weise ermitteln. Die im Verhältnis von 1 : 10 aus 0,2 g des zu prüfenden Zinkweißes in Essigsäure von 30 Proz. bereitete Lösung werde nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung nicht gelblich getrübt: Jodblei.

Ist das Zinkweiß eisenhaltig, so erleidet die salzsaure Lösung desselben auf Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung eine Rotfärbung.

Die Lösung des Zinkoxyds (0,5 g) in Salzsäure (2,5 g) werde mit dem zweifachen Volum Bettendorfschen Reagens (s. S. 515) versetzt und eine Stunde lang beiseite gestellt: es zeige sich keine bräunliche Färbung — Arsen.

Das Zinkweiß dient zur Darstellung der Zinksalbe, von anderen Zinkverbindungen, sowie im ausgedehnten Maße als Malerfarbe.

Die als *Nihilum album*, Weißes Nichts, *Nix alba*, Pompholix, zuweilen noch angewendeten Präparate bestehen aus unreinem Zinkoxyd, welches auf trockenem Wege bereitet ist. Dasselbe gilt von *Tutia*, *Tutia praeparata*, *Cadmia fornacum*, Präparaten, welche eine grauweiße Masse bilden, die aus den Spalten und Rissen der Zinköfen herausgekratzt wird.

b) Reines Zinkoxyd.

Syn.: *Zincum oxydatum purum*, *Zincum oxydatum via humida paratum*.

Darstellung. Eine beliebige Menge trockenen, zerriebenen Basisch-Zinkcarbonats (s. unten) werde in einem bedeckten Tiegel, unter zeitweiligem Umrühren, so lange schwach geglüht, bis eine herausgenommene Probe,

nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr bemerken läßt. Nach dem Erkalten werde das Präparat sofort in wohl verschließbare Gefäße gebracht:

$$[2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2] = 5ZnO + 2CO^2 + 3H^2O$$

Basisch-Zinkcarbonat (549) — Zinkoxyd (407) — Kohlensäureanhydrid — Wasser.

10 Tle. Basisch-Zinkcarbonat liefern theoretisch 7,4 Tle. Zinkoxyd:

$$549 : 407 = 10 : x; \quad x = 7,4.$$

Prüfung. Das reine Zinkoxyd sei ein vollkommen neutrales, zartes, weißes, in der Glühhitze sich gelb färbendes Pulver, welches in Essigsäure von 30 Proz. sich im Verhältnis von 1 : 10 vollständig und ohne Aufbrausen löse: metallisches Zink und Zinkcarbonat. Die klare essigsaure Lösung werde, wie oben unter Zinkweiß erörtert ist, auf Calcium, Magnesium und fremde Metalle geprüft.

1 g Zinkoxyd, mit 5 ccm Wasser angeschüttelt und dem gleichen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zeige beim Überschichten der heißen Mischung mit Ferrosulfatlösung keine braune Zone: Nitrat.

1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates, mit der zehnfachen Menge Wasser erwärmt, liefere ein Filtrat, welches weder durch Salpetersäure enthaltende Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, selbst nach längerem Stehen, getrübt werden darf. Ein anderer Teil jenes Filtrats hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen wägbaren Rückstand: lösliche Salze.

Über die Prüfung auf Arsen (arsenhaltiges Zinkweiß) s. S. 777.

Zinksuperoxyd: ZnO^2, ist im reinen Zustande nicht bekannt. Dasselbe scheint, gemischt mit $Zn(OH)^2$, unter ähnlichen Bedingungen gebildet zu werden, wie das Magnesiumsuperoxyd (s. S. 754). Nach Eykman wird dasselbe mit einem Gehalt von 74,1 Proz. ZnO^2 als ein hellgelblicher, schwerer, sandiger Niederschlag erhalten, wenn man 1 Tl. $ZnSO^4 + 7H^2O$ in 0,5 Tln. warmen Wassers löst, die Lösung mit 0,25 bis 0,35 Tln. NH^3 bis zur Lösung des ausgeschiedenen $Zn(OH)^2$ versetzt und dann in der Siedehitze 0,7 bis 1 Tl. H^2O^2-Lösung von 30 Proz. zufügt.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat: $Zn(OH)^2$, scheidet sich als ein weißer, voluminöser Niederschlag ab, wenn man eine Zinksalzlösung mit Natronlauge, unter Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels, versetzt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, sowie auch in Ammoniak (s. S. 767). Aus letzterem Grunde ist bei der Fällung des Zinkhydroxyds ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den stark verdünnten Lösungen in überschüssigem Alkali kann das Zinkhydroxyd durch längeres Kochen wieder abgeschieden werden. Beim ruhigen Stehen dieser gesättigten, alkalischen Lösungen scheidet es sich bisweilen im kristallisierten Zustande: $Zn(OH)^2 + H^2O$, ab (Bödecker).

Verbindungen des Zinks mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Zinksulfit: $ZnSO^3 + 2H^2O$, bildet sich beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem Zinkoxyd sehr fein suspendiert ist. Hierbei löst sich entweder alles auf, oder es scheidet sich bereits Zinksulfit als weißes, schwer lösliches, meist kristallinisches Pulver ab. Zweckmäßiger wird es durch Vermischen der 1 : 5 bereiteten, kalten wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von Zinksulfat und neutralem Natriumsulfit gewonnen.

Bei letzterer Bereitungsweise scheidet sich das Zinksulfit häufig erst nach einiger Zeit aus. Werden obige Lösungen heiß miteinander gemischt, oder wird das Zinksulfit mit Wasser gekocht, so entstehen basische Salze von wechselnder Zusammensetzung, z. B. $ZnSO^3 + Zn(OH)^2 + H^2O$, $2ZnSO^3 + 3Zn(OH)^2$ (Seubert). Das Zinksulfit, welches zum Imprägnieren von Verbandstoffen empfohlen ist, ist im trockenen Zustande ziemlich beständig. Zur Wertschätzung derartiger Verbandstoffe bestimme man in etwa 100 qcm derselben, die man mit 250 ccm Wasser übergossen und dann mit etwas Salzsäure versetzt hat, den Gehalt an SO^2 (s. S. 206).

Zinksulfat: $ZnSO^4 + 7H^2O$.

Molekulargewicht: 287,4 *(285,41 H = 1; 287,56 O = 16).*

(In 100 Tln., Zn: 22,74, S 11,15, O: 22,26, H^2O: 43,85 oder ZnO: 28,31, SO^3: 27,84, H^2O: 43,85.)

Syn.: *Zincum sulphuricum, Zincum oxydatum sulphuricum, Vitriolum album purum*, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Zink, weißer Vitriol, weißer Galizenstein, Zinkvitriol.

Geschichtliches. Das Zinksulfat wurde unter dem Namen weißer Vitriol schon im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Die Darstellung desselben geschah damals in Goslar am Harz durch Auslaugen gerösteter Zinkerze. Die Bestandteile des Zinkvitriols sind jedoch erst 1735 durch Brandt, welcher denselben durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure bereitete, mit Sicherheit bekannt geworden.

Das Zinksulfat findet sich als sekundäres Produkt auf Zinkblendelagerstätten, und zwar kristallisiert oder kristallinisch, sowie gelöst in den Grubenwässern.

Darstellung. a) Aus Zinkweiß. Behufs Bereitung kleinerer Mengen von Zinksulfat empfiehlt sich die Darstellung desselben aus Zinkweiß. Zu diesem Behufe verdünne man in einem Kolben oder in einer Porzellanschale 5 Tle. reiner Schwefelsäure mit 20 Tln. destillierten Wassers und trage in das erwärmte Gemisch 4 Tle. eisenfreies Zinkweiß (Prüfung auf Eisen siehe S. 777) ein:

$$\underset{\substack{\text{Zinkoxyd}\\(81,4)}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(98)}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{xH^2O} = \underset{\substack{\text{Zinksulfat}\\(287,4)}}{(ZnSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\text{Wasser.}}{xH^2O}$$

Nach geschehener Lösung digeriere man die Flüssigkeit, falls das angewendete Zinkweiß Blei oder Cadmium enthielt — Prüfung siehe S. 777 — noch 24 Stunden lang mit etwas eisenfreiem metallischem Zink, um jene Metalle abzuscheiden. Alsdann filtriere man die Lösung, füge noch etwas reine Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu — um die Bildung von basischem Salz zu verhindern — und dampfe die saure Flüssigkeit zur Kristallisation ein. War das Zinkweiß frei von fremden Metallen, wie es bei guten Handelssorten der Fall ist, so kann die schwefelsaure Lösung desselben nach der Filtration und dem schließlichen Zusatz von etwas freier Schwefelsäure direkt zur Kristallisation eingedampft werden. Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter zu sammeln und nach vollständigem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen. Die Mutterlauge ist alsdann von neuem zur Kristallisation einzudampfen.

Zinkweiß liefern theoretisch 353 Tle. kristallisierten Zink-

$$ZnO : (ZnSO^4 + 7H^2O) = 100 : x; \quad x = 353.$$
$$(81,4) \qquad (287,4)$$

..us metallischem Zink. In einer Porzellanschale oder in einem ..rdünne man 3 Tle. englischer Schwefelsäure mit 15 Tln. Wasser ..ge in das Gemisch $2^1/_2$ Tle. zerkleinerten Zinks ein. Nachdem die ..ftige Einwirkung vorüber ist, erwärme man die Mischung so lange, Gasentwickelung nicht mehr stattfindet:

$$- \; H^2SO^4 + xH^2O = (ZnSO^4 + 7H^2O) + H^2 + xH^2O$$

..chwefelsäure Wasser Zinksulfat Wasserstoff Wasser.
(98) (287,4)

ist behufs Abscheidung der dem Zink beigemengten fremden Metalle .. tragen, daß etwas metallisches Zink im Überschuß vorhanden ist. ..det daher an Stelle von 2 Tln. Zink besser $2^1/_2$ Tle. an. Die so er- ..Lösung von Zinksulfat ist nach der Filtration zunächst von dem gemengten Eisenoxydulsulfat zu befreien; die übrigen etwa in dem ..handen gewesenen fremden Metalle bleiben in Gestalt einer schwam- ..chwarzen Masse ungelöst, sobald metallisches Zink im Überschuß .. war. Zur Entfernung des Eisens leite man in die Zinklösung, etwa 30 Tle. verdünnt ist und sich in einer verschließbaren ..ndet, so viel Chlorgas ein, oder setze derselben so viel frisch ..Chlorwassers zu, daß die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deut- ..h riecht, und überlasse alsdann die Mischung unter zeitweiligem ..In 12 Stunden lang sich selbst. Ist nach Verlauf dieser Zeit der ..n nach Chlor noch deutlich wahrnehmbar, so kann man sicher sein, daß alles in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist. Man verjage hierauf das überschüssige Chlor durch Erwärmen und füge alsdann zu der wieder erkalteten Flüssigkeit so viel käufliches Zinkoxyd, welches zuvor mit Wasser zu einem homogenen Brei angerieben ist, bis dasselbe nach dem Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Nachdem die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang gestanden hat, filtriere man zunächst eine Probe der Lösung ab und prüfe dieselbe mit Schwefelcyankaliumlösung auf Eisen. Tritt keine Rotfärbung mehr ein, so filtriere man und dampfe zur Kristallisation ein, nachdem man zuvor der klaren Zinklösung noch etwas reine Schwefelsäure zugefügt hat. Tritt indessen noch eine Eisenreaktion ein, so muß von neuem etwas mit Wasser angeriebenes Zinkoxyd zugefügt und damit die Lösung abermals 12 Stunden digeriert werden.

Durch das Chlor wird das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt, welches alsdann durch das überschüssig zugesetzte Zinkoxyd als Eisenhydroxyd abgeschieden wird:

$$6\,FeSO^4 + 6\,Cl = 2\,Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2Cl^6$$

Eisenoxydulsulfat Chlor Eisenoxydsulfat Eisenchlorid

$$2\,Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2Cl^6 + 9\,ZnO + 9\,H^2O = 3\,Fe^2(OH)^6 + 6\,ZnSO^4 + 3\,ZnCl^2$$

Eisenoxydsulfat Eisenchlorid Zinkoxyd Wasser Eisenhydroxyd Zinksulfat Chlorzink.

Die nach dem Eindampfen und Erkalten ausgeschiedenen Kristalle von Zinksulfat sind auf einem mit Glasstab lose verschlossenen Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen noch mit kleinen Mengen destillierten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit

durch Silberlösung keine oder doch nur noch eine sehr geringe Trübung erleidet. Hierauf trockne man die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Kristallisation erzielt werden, welche in gleicher Weise wie die erste zu behandeln ist. Die letzten an Chlorzink ziemlich reichen Laugen finden am geeignetsten eine Verwendung zur Darstellung von Basisch-Zinkcarbonat.

100 Tle. metallischen Zinks liefern theoretisch 439,4 Tle. Zinksulfat:

$$\underset{65,4}{Zn} : \underset{287,4}{ZnSO^4 + 7H^2O} = 100 : x; \quad x = 439,4.$$

In praxi wird natürlich, in Anbetracht der Verluste an Chlorzink, beträchtlich weniger an reinem Zinksulfat erhalten werden.

Die Überführung des in der rohen Zinkvitriollösung enthaltenen Eisenoxydulsulfats in Eisenoxydsulfat kann mit Vorteil auch durch käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung oder durch käufliches Baryumsuperoxyd bewirkt werden. Zu diesem Zwecke erwärme man die filtrierte, zuvor mit Schwefelsäure sauer gemachte Zinklösung auf 40 bis 50° und füge eine geringe Menge des einen oder des anderen Oxydationsmittels zu, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von wenig verdünnter, frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung keine Blaufärbung mehr erleidet. Das gebildete Eisenoxydsalz ist dann, wie oben erörtert ist, durch Zinkweiß abzuscheiden. Da bei dieser Methode kein Chlorzink gebildet wird, so können die anschießenden Zinksulfatkristalle ohne weiteres bis zur letzten Kristallisation als rein gesammelt werden.

Eigenschaften. Das Zinksulfat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Lösungen mit 7 Mol. Kristallwasser: $ZnSO^4 + 7H^2O$, in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, welche isomorph mit den Kristallen des Magnesiumsulfats sind. Bei rascher Kristallisation bildet das Salz kleine Nadeln, welche in ihrem Äußeren mit der im Handel gewöhnlich vorkommenden Form des Bittersalzes vollkommen übereinstimmen. Beide Salze sind jedoch leicht zu unterscheiden durch die saure Reaktion, welche die Lösung des Zinksulfats besitzt, den metallischen Geschmack derselben und die weiße Fällung, welche Schwefelwasserstoffwasser darin hervorruft. Das spezifische Gewicht des Zinkvitriols beträgt nahezu 2,0. Die Kristalle des Zinksulfats verwittern schwach an der Luft; im Vakuum und bei 100° verlieren sie 6 Mol. Wasser: HO—Zn—HSO^4. Das siebente Molekül Wasser geht erst über 200° weg. In starker Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt, indem Zinkoxyd zurückbleibt und Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, wenig dagegen in Weingeist nahezu unlöslich ist dasselbe in absolutem Alkohol.

Nach Poggiale lösen 100 Tle. Wasser bei:

10°	20°	30°	50°	100°
138,21	161,5	191,0	263,8	653,6 Tle. ($ZnSO^4 + 7H^2O$).

Aus Lösungen, welche über 30° warm sind, scheidet sich das Zinksulfat, ähnlich dem Magnesiumsulfat, mit nur 6 Mol. Kristallwasser: $ZnSO^4 + 6H^2O$, in monoklinen Kristallen ab. Ein Salz von der Zusammensetzung $ZnSO^4 + H^2O$ scheidet sich in körnigen Kri-

stallen aus der kochend gesättigten Zinksulfatlösung aus. Auch Salze mit 2, $3^1/_2$ und 5 Mol. Kristallwasser sind bekannt.

Die Lösung des Zinksulfats besitzt saure Reaktion. Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich das Zinksulfat zu Doppelsalzen, z. B. $ZnSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$; $ZnSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$; $ZnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. Beim Kochen konzentrierter Lösungen des Zinksulfats mit metallischem Zink oder mit Zinkoxyd entstehen basische Verbindungen. Aus stark saurer Zinksulfatlösung scheidet sich zuweilen saures Zinksulfat: $ZnSO^4 + H^2SO^4 + 8H^2O$, in monoklinen Kristallen aus, welche schwerer löslich sind als das normale Salz.

Das spezifische Gewicht wässeriger Zinksulfatlösung beträgt bei 15° C nach Gerlach:

Proz. ($ZnSO^4 + 7H^2O$)	5	10	15	20	25	30	40	50
Spezif. Gew.	1,028	1,059	1,090	1,123	1,157	1,193	1,270	1,353

Prüfung. Das reine Zinksulfat bilde lockere, farblose Kristalle, welche sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser vollständig klar lösen. Die wässerige Lösung (1:20) werde auf Zusatz von Silbernitratlösung und etwas freier Salpetersäure gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: Chlorzink.

Ammoniumcarbonat erzeuge in der wässerigen Lösung einen weißen, in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Zusatz von etwas Ammoniak, wieder vollständig löslichen Niederschlag: Magnesium-, Calcium-, Eisen-, Bleiverbindungen. Ein Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser veranlasse in dieser ammoniakalischen Lösung einen rein weißen, in Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag. Ein Gehalt an Blei oder Eisen würde sich durch eine schmutzige Farbe des Niederschlages, namentlich nach dem Absetzen desselben, anzeigen. Natriumphosphatlösung, in geringer Menge zugefügt, verursache in der stark ammoniakalischen Zinksulfatlösung keine Trübung: Magnesiumsulfat.

Ein Blei- oder Cadmiumgehalt kann in dem zu prüfenden Zinksulfat auch dadurch erkannt werden, daß man die wässerige Lösung (1:10) mit wenig Schwefelwasserstoffwasser versetzt und diese Mischung dann einige Zeit beiseite stellt. In reiner Zinksulfatlösung bildet sich hierdurch nur ein geringer, rein weißer Niederschlag, wogegen derselbe bei Gegenwart von Blei eine bräunliche, bei Gegenwart von Cadmium eine gelbliche Farbe zeigt.

Die Anwesenheit von Eisen gibt sich kund durch eine Rotfärbung, welche eintritt, wenn man die mit etwas Chlorwasser gekochte und wieder erkaltete Lösung (1:10) mit Schwefelcyankaliumlösung versetzt.

Alkalisalze. Die Anwesenheit der Alkalisulfate ermittelt man, indem man aus der ammoniakalischen Zinksulfatlösung das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausfällt, das Filtrat eindampft und den Abdampfungsrückstand glüht; es verbleibe hierbei kein wägbarer Rückstand.

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele das Zinksulfat keinen Geruch nach Ammoniak. Die mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischte Zinksulfatlösung (1:5) zeige beim Überschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zone: Zinknitrat.

Werden 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Alkohol geschüttelt und letzterer nach 10 Minuten abfiltriert, so zeige derselbe, nach Verdünnung mit einem gleichen Volum Wasser, keine saure Reaktion: freie Schwefelsäure.

Anwendung. Das Zinksulfat dient zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung anderer Zinkverbindungen, als Beize in der Kattundruckerei usw.

Rohes Zinksulfat, *Zincum sulphuricum crudum*, wird durch Rösten der Zinkblende: ZnS, Auslaugen der hierbei resultierenden Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung gewonnen. Dasselbe ist meist mit Salzen des Eisens, Kupfers, Cadmiums, Calciums, Magnesiums usw. verunreinigt und daher wenig geeignet zur Darstellung von reinem Zinkvitriol.

Zinknitrat: $Zn(NO^3)^2 + 6 H^2O$, bildet zerfließliche Kristalle, welche auch in Alkohol löslich sind. Es wird erhalten durch Lösen von 1 Tl. Zinkoxyd in 6,5 Tln. Salpetersäure von 25 Proz.

Zinkhypophosphit: $Zn(H^2PO^2)^2 + H^2O$, unterphosphorigsaures Zink, bildet luftbeständige, rhomboedrische Kristalle; darstellbar durch Verdunsten einer Lösung von Zinkoxyd in unterphosphoriger Säure (H. Rose).

Zinkphosphat: *Zincum phosphoricum:* $Zn^3(PO^4)^2 + 4 H^2O$, kommt als Hopeït in der Natur vor. Dasselbe wird als weißer, kristallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag durch Zusatz von Natriumphosphatlösung zu einer Lösung von Zinksulfat erhalten (Mitscherlich):

$$2 Na^2HPO^4 + 3 ZnSO^4 = Zn^3(PO^4)^2 + 2 Na^2SO^4 + H^2SO^4.$$

Zu diesem Behufe werden 10 Tle. $ZnSO^4 + 7 H^2O$ in 200 Tln. heißen Wassers gelöst und unter Umrühren in eine heiße Lösung von 13 Tln. $Na^2HPO^4 + 12 H^2O$ in 130 Tln. Wasser gegossen. Der kristallinische Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung im Filtrat kein schwefelsaures Salz mehr anzeigt, und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ammoniumphosphat scheidet aus ammoniakalischer Zinksulfatlösung weißes Zinkammoniumphosphat: $Zn(NH^4)PO^4 + H^2O$, ab (Heintz).

Zinkarsenit: $Zn^3(AsO^3)^2$, scheidet sich als weißer, allmählich kristallinisch werdender Niederschlag aus beim Vermischen von ammoniakalischer, chlorammoniumhaltiger Zinksulfatlösung mit wässeriger Arsenigsäureanhydridlösung (Bloxam). Zinkarsenat: $Zn^3(AsO^4)^2 + 3 H^2O$, entsteht als weißer, gallertartiger Niederschlag beim Vermischen von Zinksulfat- und Dreibasisch-Natriumarsenatlösung. Beim Auflösen von Zinkoxyd in wässeriger Arsensäure und Eindampfen der Lösung zum Sirup scheidet sich allmählich das Zinkarsenat: $ZnHAsO^4 + H^2O$, in kleinen Nadeln ab (Salkowski). Ein Basisch-Zinkarsenat: $4 ZnO . As^2O^5 . H^2O$, findet sich im Mineralreich als Adamin in gelben oder violetten, rhombischen Kristallen.

Zinkborat. In Zinksulfatlösung ruft Borax eine weiße Fällung hervor; der Niederschlag wird beim Auswaschen, unter Abgabe von Borsäure, in ein basisches Borat verwandelt. Zinkperborat bildet ein weißes, lockeres, amorphes Pulver, welches beim Auswaschen mit Wasser Borsäure abgibt. Bereitung entsprechend dem Magnesiumperborat s. S. 758.

Zinkcarbonat: $ZnCO^3$.

Molekulargewicht: 125,4 *(124,55 H = 1)*.

(In 100 Tln., Zn: 52,15, C: 9,57, O: 38,28 oder ZnO: 64,91, CO^2: 35,09.)

(Neutrales kohlensaures Zink.)

Geschichtliches. Der Galmei ist 1779 von Bergmann als Zinkcarbonat erkannt worden. J. Smithson lehrte 1803 Galmei von Kiesel-

+ H^2O, mit welchem er bis dahin häufig verwechselt wurde,

neutrale Zinkcarbonat kommt in der Natur fertig gebildet bildet als solches das Hauptmaterial zur Gewinnung des ıen Zinks. Als Zinkspat findet es sich kristallisiert in ıden Kristallen vom spezif. Gew. 4,4, als Galmei in derben Künstlich wird das neutrale Salz durch Fällung einer Zink- in der Kälte mit einer überschüssigen Lösung von saurem onat erhalten. Neutrales Kalium- und Natriumcarbonat ..ches Salz.

als *Lapis calaminaris* früher gebrauchte Präparat bestand ahlenem Galmei.

Basisch-Zinkcarbonat: $[2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2]$.

(In 100 Tln., ZnO: 74,0, CO^2: 16,0, H^2O: 10,0.)

ncum hydrico-carbonicum, Zincum carbonicum basicum, basisch-kohlensaures Zink.

ıetzt man eine Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat mit ines Zinksalzes, so scheidet sich ein weißer, in Wasser und ırschuß der Fällungsmittel nahezu unlöslicher Niederschlag h-Zinkcarbonat oder vielleicht auch nur ein Gemenge aus Zinkcarbonat und Zinkhydroxyd ab. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist keine konstante, sie schwankt je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen (H. Rose). Meist entspricht dieselbe der Formel $[2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2]$. Ein Basisch-Zinkcarbonat von der Zusammensetzung $ZnCO^3 + 2Zn(OH)^2 + H^2O$ kommt in der Natur als Zinkblüte fertig gebildet vor.

Darstellung. In einer geräumigen, nur zur Hälfte gefüllten Porzellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel bringe man eine Lösung von 1 Tl. gereinigten Natriumcarbonats in 10 Tln. Wasser zum Kochen und gieße in dieselbe die aus einer gleichen Menge Zinksulfat in 10 Tln. Wasser bereitete Lösung unter Umrühren in einem dünnen Strahl derartig ein, daß die Flüssigkeit kaum aus dem Kochen kommt. Hat man in dieser Weise alle Zinklösung eingetragen, so muß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagieren, also etwas Natriumcarbonat im Überschuß vorhanden sein. Bei Anwendung gleicher Mengen beider Salze wird dies stets der Fall sein, anderenfalls müßte noch etwas Natriumcarbonatlösung zugesetzt und die Flüssigkeit damit noch einmal aufgekocht werden:

$$5(ZnSO^4 + 7H^2O) + 5(Na^2CO^3 + 10H^2O) = [2ZnCO^3 + 3Zn(OH)^2]$$

Zinksulfat (1437)	Natriumcarbonat (1430)	Zinkcarbonat (549)

$$+ 5Na^2SO^4 + 3CO^2 + 82H^2O$$

Natriumsulfat	Kohlensäureanhydrid	Wasser.

Nach beendeter Fällung lasse man den Niederschlag absetzen, trenne die überstehende Flüssigkeit durch Dekantation, rühre den Niederschlag von neuem mit destilliertem Wasser an und koche ihn noch einmal auf. Nach nochmaligem Dekantieren sammle man das Basisch-Zinkcarbonat auf einem

Kolatorium oder auf einem Spitzbeutel und wasche es so lange mit destilliertem Wasser aus, bis im Filtrat durch Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen der Mischung, kein schwefelsaures Salz mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag ist hierauf zu pressen und bei 50 bis 60° zu trocknen.

100 Tle. Zinksulfat werden ungefähr 38 Tle. Basisch-Zinkcarbonat liefern:

$$1437 : 549 = 100 : x; \quad x = 38,2.$$

Eigenschaften. Das Basisch-Zinkcarbonat bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. Ammoniakflüssigkeit, Ammoniumcarbonatlösung und verdünnte Säuren lösen dasselbe leicht auf. Auch von Kohlensäure enthaltendem Wasser wird das Basisch-Zinkcarbonat reichlich gelöst. Schon beim schwachen Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich infolgedessen in Zinkoxyd.

Die Prüfung des Basisch-Zinkcarbonats, welches zur Darstellung des Zinkoxyds und anderer Zinkpräparate dient, ist entsprechend der des Zinkoxyds zur Ausführung zu bringen.

Zinksilicat: Zn^2SiO^4, kommt wasserfrei in farblosen, rhomboedrischen Kristallen als Willemit, wasserhaltig: $Zn^2SiO^4 + H^2O$, als Kieselzinkerz vor.

Schwefelzink: ZnS. Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende in gelben bis braunen, regulären Kristallen, oder in derben, durch einen Gehalt an Schwefeleisen fast schwarz gefärbten Massen. Zink und Schwefel schmelzen nicht zu Schwefelzink zusammen, weil der Schwefel eher verdampft, als er sich mit dem Zink verbinden kann. Dagegen wird es gebildet beim Erhitzen von Zinkstaub und Schwefel, von Zinkfeile und Zinnober, von Zinkoxyd im Schwefeldampf oder im Schwefelwasserstoffgas, sowie von wasserfreiem Zinksulfat mit Schwefel und Kohle. Auf nassem Wege wird das Schwefelzink als ein rein weißer, in verdünnten Mineralsäuren löslicher Niederschlag durch Fällung von Zinkacetat mit Schwefelwasserstoff oder durch Fällung anderer Zinksalze mit Schwefelammonium erhalten. Die von Mineralsäuren sich ableitenden Salze des Zinks werden von Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt, da das Schwefelzink in den dabei abgespaltenen freien Säuren löslich ist (vgl. S. 767).

Enthält das Schwefelzink eine Spur Kupfer (1:10000), so zeigt es, nach dem Belichten, im Dunkeln eine grüne Phosphoreszenz; eine geringe Menge von Mangan bedingt eine gelbrote Phosphoreszenz, besonders beim Reiben (H. Grüne).

Versetzt man eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge von Natriumsulfhydrat, so entsteht ein Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Zinksulfhydrat besteht; fügt man dagegen die doppelte Äquivalentmenge an Natriumsulfhydrat zu, so entsteht kein Niederschlag, sondern es wird nur eine klare oder schwach opalisierende Lösung gebildet, aus der durch Säuren sowohl, als auch durch Ätznatron ein Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher von Zinksulfhydrat abgeschieden wird (Thomsen).

Das künstlich dargestellte Schwefelzink dient als Malerfarbe, sowie zur Herstellung der Sidotschen Blende. Lithopon siehe S. 703.

Phosphorzink: Zn^3P^2, entsteht als graue Masse beim Erhitzen von Zinkfeile im Phosphordampf (Schrötter). Säuren zersetzen es unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Durch Aufwerfen von Phosphor auf

schmelzendes Zink entsteht ebenfalls Phosphorzink von nicht näher bekannter Zusammensetzung. Läßt man Phosphordampf über Zink oder Zinkoxyd streichen, welches zur Rotglut erhitzt ist, so entsteht neben der Verbindung Zn^3P^2 noch ein anderes Phosphorzink: ZnP^2, in gelben oder braunen Kristallnadeln (Regnault).

Cadmium, Cd.

Atomgewicht 112,4 (*111,6 H = 1*); Molekulargewicht 112,4; zweiwertig.

Geschichtliches. Das Cadmium wurde im Jahre 1817 gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyd entdeckt. Auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin beobachteten dasselbe zu gleicher Zeit. Die Verbindungen des Cadmiums sind zuerst von Stromeyer und von v. Hauer eingehend untersucht.

Vorkommen. Das Cadmium findet sich in der Natur als Schwefelcadmium: CdS, in einem sehr seltenen Mineral, dem Greenockit. In größerer Verbreitung kommt es als ein steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen vor, und zwar sowohl im Galmei, als auch in der Zinkblende. Am reichsten daran ist der schlesische Galmei, welcher bis zu 3 Proz. Cadmium enthält.

Darstellung. Als Material zur Gewinnung des Cadmiums dienen die ersten Produkte, welche bei der Zinkdestillation gewonnen werden. Vermöge seines niedrigeren Siedepunktes (Cadmium: 778°, Zink: 930°) verflüchtigt sich das Cadmium hierbei zuerst und oxydiert sich größtenteils in den lufthaltigen Vorlagen zu braunem Cadmiumoxyd. Durch wiederholte Destillation dieses cadmiumreichen Produktes mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur läßt sich das Cadmium von dem Zink fast vollständig trennen. Reiner erhält man dasselbe auf nassem Wege. Das cadmiumhaltige Zink wird zu diesem Behufe in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene gelbe Schwefelcadmium abfiltriert, ausgewaschen und von neuem wieder in Säuren gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann das Cadmium durch Ammoniumcarbonat in Gestalt von Cadmiumcarbonat ab (Zink und Kupfer bleiben dabei gelöst), wäscht den Niederschlag aus, trocknet denselben und verwandelt ihn durch Glühen in Cadmiumoxyd, welches schließlich durch Destillation mit Kohle in metallisches Cadmium übergeführt wird.

Auch durch Elektrolyse wässeriger Cadmiumsulfatlösung, unter Anwendung von Platinelektroden, läßt sich Cadmium als schwammige Masse erhalten. Letztere kann durch Destillation oder durch Sublimation im Vakuum in kompaktes Cadmium verwandelt werden.

Eigenschaften. Das Cadmium ist ein zinnweißes, glänzendes, sehr geschmeidiges Metall vom spezif. Gew. 8,6 bis 8,7 und dem Schmelzpunkt 320,7°. Es siedet nach Berthelot bei 778°. Bei der Destillation resultiert es bisweilen in tonnenförmigen, hexagonalen Kristallen, bei der Sublimation im Vakuum in flachen Nadeln oder silberglänzenden, sechsseitigen Tafeln (F. Mylius). Das spezifische Gewicht des Cadmiumdampfes beträgt bei 1040° C 3,94 (Luft = 1[1]) oder 56 (H = 1), demnach ist sein Molekulargewicht = 2 × 56 = 112, d. h. gleich dem Atomgewicht desselben. Das Molekül des Cadmiums enthält daher nur ein Atom (vgl. S. 92). An der Luft wird das Metall nur langsam oxydiert und verliert es infolgedessen erst nach längerer Zeit seinen Glanz. Erhitzt man das Cadmium bei Luftzutritt,

---

[1]) H. Biltz fand bei 1732 bis 1748° das spezif. Gew. zu 4,36.

so entzündet es sich und verbrennt mit braunem Rauch zu Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Cadmium langsam unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter wird es von Salpetersäure gelöst. Aus seinen Salzlösungen wird das Cadmium durch Zink in glänzenden Schuppen metallisch abgeschieden. In seinen Verbindungen tritt es zweiwertig auf. Die Salze des Cadmiums sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist, obschon das Cadmiumoxyd eine braune Farbe besitzt. Dieselben sind teils in Wasser löslich, teils lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren. Die in Wasser löslichen Cadmiumsalze zeigen wie die Zinksalze, infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung, eine saure Reaktion. Auch in der physiologischen Wirkung stellen sich die Cadmiumsalze den Zinkverbindungen zur Seite.

Erkennung. Das Cadmium und die Cadmiumsalze werden zunächst auf trockenem Wege erkannt durch den braunroten Beschlag, welchen sie, mit Soda gemengt, beim Glühen in der reduzierenden Lötrohrflamme auf der Kohle absetzen.

Die Lösungen der Cadmiumsalze charakterisieren sich durch folgende Reaktionen: Schwefelwasserstoff fällt sowohl in neutraler, wie auch in saurer Lösung gelbes, in Schwefelammonium und in ätzenden Alkalien unlösliches Schwefelcadmium: CdS, — Unterschied von Schwefelarsen und Schwefelzinn. In konzentrierter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure (1:5) ist das Schwefelcadmium beim Kochen löslich. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weißes Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Ammoniak fällt ebenfalls Cadmiumhydroxyd, letzteres löst sich jedoch in einem Überschuß davon, infolge Bildung komplexer Cadmium-Ammoniakionen: $Cd(NH^3)^{2\cdot\cdot}$, bzw. $Cd(NH^3)^{n\cdot\cdot}$, wieder auf. Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen weißes Basisch-Cadmiumcarbonat, welches im Überschuß der Fällungsmittel nicht löslich ist. Oxalsaure und phosphorsaure Alkalien bewirken weiße, in Salzsäure und in Ammoniak lösliche Niederschläge.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums geschieht in Gestalt von Schwefelcadmium: CdS, welches auf einem gewogenen Filter zu sammeln und zu wägen ist, oder in Gestalt von Cadmiumoxyd: CdO, durch vorsichtiges Glühen von Basisch-Cadmiumcarbonat, welches durch Fällung mit Kaliumcarbonat abzuscheiden ist.

Die Prüfung des Cadmiums erstreckt sich auf den Nachweis der Abwesenheit von Zink, Arsen, Blei, Kupfer nach den Regeln der qualitativen Analyse oder nach den unter Cadmiumsulfat angegebenen Methoden.

Das metallische Cadmium findet eine beschränkte Anwendung zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen, sowie amalgamiert mit Quecksilber zum Plombieren der Zähne.

Verbindungen des Cadmiums.

Das Cadmium liefert bei der Auflösung seiner Verbindungen ausschließlich farblose, zweiwertige Ionen: $Cd^{\cdot\cdot}$.

Chlorcadmium: $CdCl^2 + 2H^2O (+ 4H^2O)$; Bromcadmium: $CdBr^2 + 4H^2O$; Jodcadmium: CdJ^2, sind farblose, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche, nicht zerfließliche Salze. Das Chlorcadmium wird entsprechend dem Chlorzink bereitet; das Brom- und Jodcadmium lassen sich durch direktes Zusammenbringen von Cadmiummetall mit Brom oder Jod unter Wasser und Eindampfen der erzielten farblosen Lösungen zur Kristallisation darstellen. Im entwässerten Zustande lassen sich die Halogenverbindungen des Cadmiums leicht sublimieren und hierdurch in weiße, perlglän-

zende Blättchen überführen. Die Halogenverbindungen des Cadmiums bilden mit den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Das Jodcadmium-Jodkalium: $CdJ^2 + 2KJ + 2H^2O$, findet eine Anwendung als Alkaloidreagens: 10 Tle. CdJ^2, 20 Tle. KJ, 70 Tle. Wasser.

Das in glänzenden Tafeln kristallisierende Jodcadmium, welches auch in Äther-Alkohol löslich ist, findet auch zu photographischen Zwecken Verwendung.

Cadmiumoxyd: CdO, ist von Neumann und Wittich auf sardinischem Galmei beobachtet. Dasselbe bildet ein braunes, im Knallgasgebläse unschmelzbares, amorphes Pulver. Dasselbe entsteht beim Verbrennen des Cadmiums an der Luft und beim Glühen des kohlensauren und salpetersauren Salzes. Das aus letzteren Salzen dargestellte Cadmiumoxyd bildet bisweilen mikroskopische, braunschwarze Oktaeder.

Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches durch Fällung einer Cadmiumsalzlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten wird, bildet ein weißes, amorphes Pulver.

Cadmiumsulfat: $3CdSO^4 + 8H^2O$.

Molekulargewicht: 769,2 (*763,89 H = 1; 769,48 O = 16*).

(In 100 Tln., CdO: 50,06, SO^3: 31,21, H^2O: 18,73.)

Syn.: *Cadmium sulphuricum*, schwefelsaures Cadmiumoxyd, schwefelsaures Cadmium.

Darstellung. 10 Tle. durch Granulieren zerkleinerten, metallischen Cadmiums werden in einer Porzellanschale mit einem Gemisch aus 10 Tln. reiner Schwefelsäure und 40 Tln. destillierten Wassers bis zur Lösung erwärmt, dieselbe dann filtriert und zur Kristallisation eingedampft:

$$Cd + H^2SO^4 = CdSO^4 + 2H.$$

Da jedoch die Lösung des Cadmiums hierbei ziemlich langsam vonstatten geht, so empfiehlt es sich, obigem Gemisch noch 18 Tle. offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) zuzusetzen, die Lösung alsdann im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in 2 Tln. heißen Wassers zu lösen und die Lösung, nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

10 Tle. Cadmium liefern theoretisch 22,85 Tle. kristallisiertes schwefelsaures Salz:

$$\underset{(337,2)}{3Cd} : \underset{(769,2)}{(3CdSO^4 + 8H^2O)} = 10 : x; \quad x = 22,85.$$

Eigenschaften. Das Cadmiumsulfat kristallisiert in großen, farblosen, in Wasser mit saurer Reaktion leicht löslichen Kristallen, welche je nach den Bedingungen, unter denen sie sich abscheiden, einen verschiedenen Kristallwassergehalt: 7 Mol., $2^2/_3$ Mol., 1 Mol. — besitzen. Die luftbeständigen, in Wasser sehr leicht löslichen, monoklinen Kristalle, die durch freiwilliges Verdunsten der gesättigten wässerigen Lösung entstehen, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel $3CdSO^4 + 8H^2O$. Beim Eindampfen der Cadmiumsulfatlösung bei 80°, sowie mit überschüssiger Schwefelsäure entsteht ein Salz von der Zusammensetzung $CdSO^4 + H^2O$. Ein Salz der gleichen Zusammensetzung bleibt zurück, wenn man das Sulfat $3CdSO^4 + 8H^2O$ bei 100° C trocknet. Das letzte Molekül H^2O entweicht erst beim schwachen Glühen. Das Sulfat $CdSO^4 + 7H^2O$ scheidet sich bei —20° C als wenig beständige, körnige Masse aus. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle liefert das Cadmiumsulfat gut kristallisierende Doppelsalze, die mit denen des Magnesium- und Zinksulfats isomorph sind, z. B. $CdSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$.

Wird die ammoniakalische Lösung des Cadmiumsulfats mit Alkohol geschichtet, so scheiden sich tafelförmige Kristalle der Formel $CdSO^4 + 4NH^3 + 2H^2O$ aus.

Das Cadmiumsulfat findet als Augenheilmittel Anwendung.

Prüfung. Die mit Salzsäure sauer gemachte wässerige Lösung des zu prüfenden Cadmiumsulfats liefere bei der vollständigen Sättigung mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendem gelinden Erwärmen einen gelben Niederschlag: CdS, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser bei der Digestion mit Ammoniakflüssigkeit an letztere nichts abgebe. Ein Gehalt an Arsen würde sich durch eine gelbe Trübung anzeigen, welche diese ammoniakalische Lösung auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erleidet: Schwefelarsen. Die Prüfung des Cadmiumsulfats auf Arsen kann auch derartig ausgeführt werden, daß man 1 g des zerriebenen Salzes in 3 ccm Bettendorfschem Reagens durch leichtes Schütteln löst und diese Lösung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Gegenwart des Arsens würde sich durch eine Braunfärbung zu erkennen geben.

Die durch Schwefelwasserstoff von Cadmium befreite Lösung gebe weder auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung: Zinkverbindungen, noch hinterlasse eine Probe derselben beim Eindampfen einen wägbaren Rückstand: fremde Salze überhaupt.

Das Cadmiumnitrat: $Cd(NO^3)^2 + 4H^2O\ (+ 9H^2O)$, das Cadmiumcarbonat (Alkalicarbonate fällen aus Cadmiumsalzlösungen nahezu neutrales Carbonat) und das Cadmiumphosphat werden wie die entsprechenden Zinkverbindungen, mit welchen sie große Ähnlichkeit zeigen, dargestellt.

Schwefelcadmium: CdS, findet sich in der Natur als Greenockit Künstlich wird es durch Fällung eines Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium als ein schön gelber Niederschlag erhalten welcher als Malerfarbe (*Jaune brillant*) Verwendung findet. Das Schwefelcadmium scheint je nach der Art seiner Darstellung in mehreren, durch ihre Molekulargröße und ihr spezifisches Gewicht verschiedenen Modifikationen zu existieren, von denen die eine zitronengelb, die andere mennigrot gefärbt ist; das durch H^2S gefällte CdS ist ein Gemisch beider Modifikationen (G. Buchner). Das Schwefelcadmium ist, wie bereits erwähnt, in Ammoniak-, Ammoniumcarbonat- und Schwefelammoniumlösung unlöslich (vgl. S. 787).

Nickel und Kobalt.

Diese beiden, in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlichen Elemente treten in den meisten und charakteristischsten ihrer Verbindungen zweiwertig auf und schließen sich eng an die Elemente der Magnesiumgruppe an. Indessen sind auch von beiden Elementen Verbindungen bekannt, in denen dieselben, ähnlich wie die Elemente der Eisengruppe (s. dort), drei-, bzw. vierwertig auftreten. Sie stehen daher gewissermaßen in der Mitte zwischen den Elementen der Magnesiumgruppe und denen der Eisengruppe.

Nickel, Ni.

Atomgewicht: 58,7 (*58,3 H = 1*).

Geschichtliches. Das Nickel ist bereits im Altertum von den Chinesen zur Herstellung von Legierungen mit Kupfer und Zink: Packfong, verwendet worden. In Europa wurde dasselbe erst im Jahre 1751 von Cronstedt in dem Kupfernickel: NiAs, entdeckt und von Bergmann 1755

näher untersucht. In die Technik wurde das Nickel durch Geitner, Fleitmann und Böttger eingeführt.

Vorkommen. Das Nickel findet sich im gediegenen Zustande in kleiner Menge in dem Meteoreisen (2 bis 8 Proz.), sowie in Spuren im Sande des Elvo (Piemont). Hauptsächlich kommt es in Verbindung mit Arsen und Schwefel in der Natur vor. So z. B. im Kupfernickel oder Rotnickelkies oder Arsennickel: NiAs; im Weißnickelerz: $NiAs^2$; im Haarkies: NiS; im Nickelglanz oder Gersdorffit: $NiS^2 + NiAs^2$; im Nickelocker oder in der Nickelblüte: $Ni^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$; im Nickelantimonglanz oder Ullmannit: NiSbS, im Antimonnickel: NiSb, usw. — In der Neuzeit hat der Garnierit (Magnesium-Nickelsilicat), welcher in Neu-Caledonien in reichlicher Menge vorkommt, und der dem Garnierit ähnliche Rewdanskit, welcher sich im Ural findet, für die Nickelfabrikation große Bedeutung gewonnen. Kleine Mengen von Nickel finden sich auch in einigen Schwefelkiesen, in vielen Eisenerzen, in manchen Silicaten (z. B. im Olivin), sowie in der Atmosphäre der Sonne. Meist ist das Nickel in seinen Verbindungen begleitet von den entsprechenden Verbindungen des Kobalts.

Darstellung. Die technischen Methoden zur Gewinnung von Nickel werden in den Details von den Produzenten geheim gehalten. In Norwegen und Schweden werden die Erze (hauptsächlich Kupfernickel enthaltende) in offenen Haufen geröstet und hierauf in Schachtöfen auf Rohstein mit 5 bis 8 Proz. Nickel durch Schmelzen verarbeitet. Aus dem Rohstein wird alsdann durch wiederholtes Rösten und Niederschmelzen in Schachtöfen ein Konzentrationsstein mit 20 bis 30 Proz. Nickel dargestellt, welcher schließlich auf Frischherden oder in Gasflammöfen auf möglichst eisenfreien Kupfernickelfeinstein verarbeitet wird. Letzterer wird meist an die Nickelraffinierwerke Deutschlands, Englands, Belgiens usw. verkauft, in welchen hieraus metallisches Nickel, gewöhnlich auf hydrometallurgischem Wege, dargestellt wird. Zu diesem Zwecke wird der Kupfernickelfeinstein in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und aus diesen Lösungen zunächst das noch vorhandene Arsen und Eisen, nachdem letzteres durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von Chlorkalk in Eisenoxydsalz verwandelt worden ist, entfernt, indem man vorsichtig Ätzkalk, Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat in kleinen Mengen zusetzt. Die geklärte und nötigenfalls wieder sauer gemachte Flüssigkeit wird hierauf durch Schwefelwasserstoff von Kupfer, Wismut usw. befreit und, nach der Trennung des entstandenen Niederschlages durch Filtration und Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen, schließlich das Kobalt durch partielle Fällung der Mischung mit Chlorkalklösung abgeschieden. Auf diese Weise wird zunächst alles Kobalt als Kobaltsesquioxyd abgeschieden, während das Nickel, wenn der Zusatz der Chlorkalklösung vorsichtig ausgeführt wurde, bei dieser fraktionierten Fällung in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Kalkmilch oder Sodalösung als Hydroxyd, bzw. kohlensaures Salz abgeschieden werden kann. Aus den so gewonnenen Sauerstoffverbindungen werden die Metalle durch Glühen mit Kohle oder mit organischen Substanzen (Klebmitteln) erhalten (siehe unten).

Nach der Entfernung des Eisens und der anderweitig vorhandenen fremden Metalle kann man auch das Kobalt und das Nickel zusammen durch überschüssiges Natriumcarbonat als Carbonate abscheiden, dieselben abfiltrieren, auswaschen und durch Digestion mit Oxalsäure in unlösliche Oxalate überführen — das noch etwa vorhandene Eisen geht dabei in Lösung. Löst man hierauf den aus Kobalt- und Nickeloxalat bestehenden Niederschlag in Ammoniak auf und läßt die Lösung an der Luft stehen, so daß

das Ammoniak sich langsam verflüchtigen kann, so scheidet sich alles Nickel mit nur sehr wenig Kobalt als Nickelammoniumoxalat in Gestalt eines blaßgrünen Niederschlages ab, während die entsprechende Kobaltverbindung, frei von Nickel, mit purpurroter Farbe in Lösung bleibt. Letztere Lösung wird behufs Abscheidung des Kobalts zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wobei metallisches Kobalt zurückbleibt.

Auch durch Zusatz von Ammoniumsulfat zu der von Eisen und von fremden Metallen befreiten Nickel-Kobaltlösung, wodurch kobaltfreies Nickelammoniumsulfat auskristallisiert, wird die Scheidung beider Metalle technisch bewirkt. Das Nickelammoniumsulfat wird entweder als solches (zum Vernickeln) verwendet, oder zur elektrolytischen Darstellung von Nickel benutzt. Dasselbe wird auch in Tonröhren erhitzt, um das Ammoniumsulfat zu verflüchtigen und Nickelsulfat zu bilden. Letzteres wird hierauf durch Rösten mit Kohle in Nickeloxydul verwandelt und dieses dann, wie oben erörtert ist, zu Nickel reduziert.

In Schladming (im Tauerngebirge) werden die Nickelerze geröstet, dann mit Quarzzusatz verschmolzen und die so erhaltene Rohspeise, welche 45 bis 48 Proz. Ni, 3 bis 5 Proz. Co, 1 Proz. Cu, 8 bis 10 Proz. Fe, 35 bis 37 Proz. As, 3 bis 5 Proz. S enthält, in einem Gasflammofen mit sauren Zuschlägen behandelt. Die Schlacke wird hierbei, so oft sie mit Eisenoxydul gesättigt ist, abgezogen. Die auf diese Weise gewonnene eisenfreie Feinspeise (mit 58 bis 60 Proz. Ni, 37 bis 38 Proz. As, 2 bis 3 Proz. Co) wird nach dem Erkalten gepocht und geröstet, das Röstprodukt sodann fein gemahlen, mit 6 Proz. $NaNO^3$ und 6 Proz. Na^2CO^3 gemengt und vier Stunden lang zur schwachen Rotglut erhitzt. Das auf diese Weise aus den letzten Anteilen des der gerösteten Feinspeise noch beigemengten Arsens gebildete Natriumarsenat wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt, der im wesentlichen aus Nickeloxyd bestehende Rückstand alsdann getrocknet, fein gepulvert und mit Mehlkleister zu einem Teige angerührt. Die aus letzterem geformten Würfel werden schließlich in Graphittiegeln mit zwischenlagerndem Kohlepulver bei Weißglut zu metallischem Nickel reduziert (R. Flechner).

Zur Gewinnung von Nickel aus Garnierit oder Rewdanskit, Mineralien, welche weder Schwefel, noch Arsen und höchstens Spuren von Kobalt enthalten, werden dieselben in 8 m hohen Hohöfen mit Koks und Zuschlag (Flußspat, Soda und Manganerzen) verschmolzen. Das hierbei resultierende Gußnickel, Ferronickel oder carburierte Nickel, welches noch 2 bis 3 Proz. Kohlenstoff und 25 Proz. Eisen enthält, wird alsdann auf besonderen Herden mit geeigneten Zuschlägen durch eine oxydierende Flamme von diesen Beimengungen befreit. Häufig wird der Garnierit auch in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Nickel als Oxalat durch Oxalsäure gefällt, oder man scheidet das Nickel daraus durch Zusatz von Chlorkalk und Kalkmilch als Oxyd ab, nachdem man zuvor das Eisen durch vorsichtiges Zusetzen von Kalkmilch entfernt hat. Das Nickeloxalat wird hierauf durch direktes Glühen, das Nickeloxyd durch Glühen mit Kohle in Nickel verwandelt.

Auch durch Überführung des Nickels in das flüchtige Kohlenoxydnickel: $Ni(CO)^4$ (s. S. 794), und Zerlegung desselben durch Erhitzen, ist von Mond Nickelmetall bereitet.

Die jährliche Gesamtproduktion an Nickel beträgt jetzt etwa 10000 Tonnen (à 1000 kg).

Eigenschaften. Das Nickel ist ein stark glänzendes, weißes Metall mit einem Stich ins Gelbliche. Das Metall ist sehr hart, dabei aber auch gleichzeitig sehr dehnbar, politurfähig und schweißbar. Versucht man das

Nickel in reinem Zustande zu schmelzen und in Formen zu gießen, so erhält man mehr oder minder poröse und kristallinische Gußstücke, die eine Bearbeitung mit dem Hammer oder ein Auswalzen nicht gestatten. Fügt man jedoch dem geschmolzenen Metall $^1/_8$ Proz. metallisches Magnesium zu, so wird die Struktur der erzielten Gußstücke derartig verändert, daß sie sich in der Hitze mit Leichtigkeit hämmern und walzen lassen (Fleitmann). Das Kobalt zeigt hierbei ein gleiches Verhalten. Die auf letztere Weise hergestellten Nickelgußstücke lassen sich nicht nur in die dünnsten Bleche auswalzen und in die feinsten Drahtsorten ausziehen, sondern sich auch in der Weißglühhitze mit Stahl und Eisen zusammenschweißen.

Das Nickel hat ein spezifisches Gewicht von nahezu 9,0. Es ist magnetisch. Beim Liegen an der Luft verändert sich das Nickel im reinen Zustande nicht, im weniger reinen Zustande nur sehr wenig. Erhitzt, überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht. Das Metall ist sehr schwer schmelzbar: nach Pictet bei 1450°. In Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sich das Nickel langsam unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter wird es von Salpetersäure gelöst. Die Salze des Nickels zeigen meist eine grüne Färbung. Sie besitzen schwach giftige Wirkung.

Erkennung. Die Nickelsalze liefern, mit Soda gemischt und auf der Kohle geglüht, leicht ein magnetisches, duktiles Metallpulver. Der Phosphorsalzperle erteilen dieselben sowohl in der oxydierenden, als auch in der reduzierenden Flamme eine rötliche, beim Erkalten blasser werdende, oft ganz verschwindende Färbung. In der Boraxperle verhalten sich die Nickelsalze in der oxydierenden Flamme wie in der Phosphorsalzperle, in der reduzierenden Flamme dagegen trübt sich die Perle und wird grau infolge der Ausscheidung von reduziertem Nickel.

Neutrale Nickelsalzlösung wird durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen, bei Gegenwart freier Mineralsäuren, welche $H^{\cdot}$-Ionen in größerem Umfange liefern, dagegen gar nicht gefällt. Essigsaures Nickel, ebenso auch die übrigen Nickelsalze bei Gegenwart von essigsaurem Natrium, werden durch Schwefelwasserstoff vollständig als schwarzes Schwefelnickel: NiS, gefällt, namentlich wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt, und wenn in derselben nicht zu viel freie Essigsäure enthalten ist.

Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel: NiS, welches sich in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium in kleiner Menge mit brauner Farbe löst, in verdünnter Salzsäure dagegen in der Kälte fast unlöslich ist. Diese braune Lösung des Schwefelnickels in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, so daß sich das gelöste Schwefelnickel wieder als solches abscheidet.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus den Lösungen der Nickelsalze apfelgrünes Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, welches unlöslich in einem Überschuß des Fällungsmittels, löslich dagegen in Salmiaklösung ist. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in sauren oder Ammoniaksalze enthaltenden Lösungen keinen Niederschlag, in neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene, in einem Überschuß von Ammoniak mit blauer Farbe wieder lösliche Fällung von apfelgrünem Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$. Diese blaue Lösung enthält komplexe Nickel-Ammoniakionen: $Ni(NH^3)^{4\cdot\cdot}$, bzw. $Ni(NH^3)^{6\cdot\cdot}$. Salpetrigsaures Kalium erzeugt nur in sehr konzentrierten Nickelsalzlösungen einen braunroten, auf Zusatz von Wasser sich wieder lösenden Niederschlag von salpetrigsaurem Nickeloxydulkalium: $Ni(NO^2)^2 + 4KNO^2$. Bei Gegenwart von Salzen der alkalischen Erdmetalle entstehen jedoch auch in verdünnterer Lösung durch salpetrig-

saures Kalium gelbe, kristallinische Niederschläge, welche jedoch die Phosphorsalzperle nicht blau färben (s. Kobalt).

Cyankalium erzeugt in Nickelsalzlösungen einen gelblichgrünen Niederschlag von Nickelcyanür: $Ni(CN)^2$, welcher in einem Überschuß von Cyankalium sich als Cyannickelkalium: $Ni(CN^2) + 2KCN$, wieder auflöst. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden aus dieser, die Anionen $Ni(CN)^{4''}$ enthaltenden Lösung wieder Nickelcyanür ab (s. Kobalt). Auf Zusatz von starker Natronlauge und etwas Bromwasser scheidet sich das Nickel allmählich als schwarzes Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$, aus.

Oxalsäure scheidet aus Nickelsalzlösungen allmählich fast alles Nickel als grünweißes Oxalat ab.

Die quantitative Bestimmung des Nickels geschieht als Metall (durch Glühen im Wasserstoffstrom) oder als Nickeloxydul (durch Glühen des durch Natronlauge im geringen Überschuß heiß gefällten und sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschenen Nickelhydroxyduls oder durch Eindampfen des Schwefelnickels mit Salpetersäure im Porzellantiegel und vorsichtiges Glühen des Rückstandes).

Anwendung. Das Nickel kommt im Handel meist in kleinen, weißen Würfeln — Würfelnickel — vor, welches jedoch nie rein ist, sondern stets noch andere Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Eisen usw., in kleiner Menge enthält.

Das Nickel findet hauptsächlich Anwendung zu Legierungen, von denen das Neusilber, Packfong oder Argentan die am längsten bekannte ist. Dasselbe ist eine Legierung von 8 Tln. Kupfer, $3^1/_2$ Tln. Zink und wechselnden Mengen (2, 3, 4 Tln.) Nickel. Als Chinasilber, Perusilber, Alfénide, Christofle, Alpakasilber, bezeichnet man Neusilberwaren, welche galvanisch versilbert sind. Die deutschen und belgischen Scheidemünzen bestehen aus einer Legierung von 75 Tln. Kupfer und 25 Tln. Nickel. Die Schweizer Scheidemünzen enthalten außerdem noch Zink und Silber. Von technischer Bedeutung ist ferner der durch Härte, Zähigkeit und Festigkeit ausgezeichnete Nickelstahl, eine Legierung von Eisen und Nickel.

Eine fernere Anwendung findet das Nickel zum Überziehen leicht oxydierbarer Metalle, wie z. B. von Eisen, Stahl usw. — Vernickeln. Es geschieht dies entweder auf galvanischem Wege, indem man das Nickel am geeignetsten aus einer Lösung von Nickelammoniumsulfat: $NiSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$, niederschlägt oder durch direktes Zusammenschweißen (vgl. oben). Bei der galvanischen Vernickelung dient der zu vernickelnde Metallgegenstand als negative Elektrode, während die positive Elektrode aus einer Platte reinen metallischen Nickels besteht. Letztere löst sich in dem Maße auf, in welchem sich an der negativen Elektrode Nickel niederschlägt. Die Vernickelung von Eisengegenständen läßt sich auch durch Einlegen derselben in eine siedende 5- bis 10prozentige Lösung von Chlorzink und Nickelsulfat bewirken.

Analyse des Neusilbers. Etwa 1 g Neusilber werde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein kleines Volum eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser aufgenommen. In dieser Lösung trenne man Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff (s. S. 770). Das Filtrat vom Schwefelkupfer werde eingedampft, mit Ammoniak schwach alkalisch und dann mit Ameisensäure wieder stark sauer gemacht. Aus dieser Lösung werde dann das Zink durch Schwefelwasserstoff in geringem Überschuß als Schwefelzink gefällt, nach dem Absetzen alsbald abfiltriert

mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen und als solches [illegible] (s. S. [illegible]). Das [illegible] Filter vom Schwefelzink werde [illegible] in einer [illegible] mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf mit Ammoniak [illegible] und unmittelbar danach mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Das auf diese Weise ausgeschiedene Schwefelnickel werde dann nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser und Trocknen als Nickeloxydul (s. oben) zur Wägung gebracht.

Verbindungen des Nickels.

Das Nickel liefert in seinen Verbindungen außer einigen komplexen Anionen fast nur zweiwertige, grün gefärbte Ionen $Ni^{..}$.

Das Nickelchlorür: $NiCl^2 + 6H^2O$, bildet kleine, grüne, leicht lösliche, monokline Kristalle.

Nickelbromür: $NiBr^2 + 3H^2O$, ist als Hypnoticum und als Sedativum zu arzneilichen Zwecken empfohlen. Dasselbe bildet grüne, zerfließliche Kristalle. Zur Darstellung dieses Präparates bringe man Nickelfeile, welche sich unter Wasser befindet, mit Brom zusammen, oder man löse Nickelhydroxydul oder Nickelcarbonat in Bromwasserstoffsäure und lasse die erzielte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Von Sauerstoffverbindungen des Nickels sind zwei bekannt, das Nickeloxydul: NiO, und das Nickeloxyd oder Nickelsesquioxyd: Ni^2O^3. Ersteres ist grau, letzteres schwarz gefärbt. Von denselben leitet sich je eine Hydroxylverbindung ab, nämlich das apfelgrün gefärbte Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, und das schwarze Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$ (vgl. oben).

Das Nickelsulfat: $NiSO^4 + 7H^2O$ (Nickelvitriol), bildet schön smaragdgrüne, rhombische Kristalle, welche isomorph mit dem Zink- und dem Magnesiumsulfat sind. Aus Lösungen, welche über 30° warm sind oder welche viel freie Schwefelsäure enthalten, kristallisiert das Nickelsulfat mit 6 Mol. Kristallwasser.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Nickelsulfat Doppelsalze, die den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen entsprechen.

Nickelnitrat: $Ni(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfließliche, grüne, säulenförmige Kristalle. Nickelphosphat: $Ni^3(PO^4)^2 + 7H^2O$, und Nickelarsenat: $Ni^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, bilden apfelgrüne, in Wasser unlösliche Pulver. Nickelcarbonat: $NiCO^3 + 6H^2O$ (durch Abkühlen einer Mischung von Nickelnitrat- und Natriumbicarbonatlösung, die zuvor mit Kohlensäure gesättigt ist, zu erhalten), scheidet sich in kleinen, grünen, monoklinen Prismen aus. Alkalicarbonate fällen apfelgrüne, basische Nickelcarbonate.

Schwefelnickel: NiS, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Nickel als metallglänzende Masse erhalten. Aus Nickelsalzlösungen wird es durch Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag (vgl. S. 792) abgeschieden. Nickelpolysulfide sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Phosphornickel: P^2Ni^3, entsteht als spröde, weißgraue Masse, beim Erhitzen von Nickelpulver im Phosphordampf.

Kohlenoxydnickel, Nickeltetracarbonyl: $Ni(CO)^4$, entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel, welches bei 350 bis 400° C durch Reduktion von Nickeloxydul oder Nickeloxalat mit Wasserstoff in fein verteiltem Zustande dargestellt und dann auf 25 bis 30° C abgekühlt ist. Farblose, bei 43° C siedende, bei — 25° C kristallinisch erstarrende Flüssigkeit von 1,3185 spezif. Gew., welche in Alkohol und Chloroform löslich ist und durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird. Bei 60° C zersetzen sich die

Dämpfe des Kohlenoxydnickels unter Explosion; an der Luft verbrennen sie mit stark rußender Flamme. Gegen das Hämoglobin des Blutes verhält sich das Kohlenoxydnickel ähnlich wie das Kohlenoxyd selbst (s. S. 479). Kobalt liefert mit Kohlenoxyd keine derartige Verbindung (Mond).

Kobalt, Co.

Atomgewicht: 59,0 (*58,56 H = 1*).

Geschichtliches. Schon in sehr früher Zeit wurden kobalthaltige Erze und Produkte zum Blaufärben des Glases verwendet, ohne daß man jedoch eine Kenntnis von der Ursache dieser Färbung hatte. Als solche wurde erst im Jahre 1735 das Kobalt vom Bergrat Brandt in Stockholm erkannt.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich fast nur in Gemeinschaft mit dem Nickel in der Natur. In geringer Menge (0,2 bis 1 Proz.) kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Hauptsächlich findet es sich, ähnlich wie das Nickel, in Verbindung mit Arsen, Schwefel und anderen Elementen, so z. B. im Speißkobalt: $CoAs^2$; im Tesseralkies oder Hartkobalterz: $CoAs^3$, im Kobaltkies: Co^3S^4, im schwarzen Erdkobalt oder der Kobaltschwärze: $CoO.2MnO^2 + 4H^2O$, im Glanzkobalt: $CoAs^2 + CoS^2$; in der Kobaltblüte: $Co^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, im Kobaltvitriol: $CoSO^4 + 7H^2O$, usw.

Die Darstellung des metallischen Kobalts geschieht aus dem Speißkobalt oder anderen Kobaltmineralien in der unter Nickel besprochenen Weise.

Eigenschaften. Das Kobalt ist ein weißes, glänzendes, einen schwach rötlichen Schein besitzendes Metall, welches das Nickel sowohl an Weiße, an Festigkeit, sowie auch im Glanze und in der Politurfähigkeit etwas übertrifft. Dasselbe ist sehr dehnbar und ebenso wie das Nickel magnetisch. Es hat ein spezifisches Gewicht von 8,5 bis 8,7. Bei 1500° schmilzt nach Pictet das Kobalt. Im kompakten Zustande verändert sich das Kobalt an der Luft und im Wasser nicht. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Gegen Säuren verhält es sich entsprechend dem Nickel. Die Salze des Kobalts zeigen meist rote, violette oder blaue Färbung.

Erkennung. Die Kobaltverbindungen werden leicht erkannt durch die intensiv blaue Färbung, welche sie der Phosphorsalz- und Boraxperle sowohl in der oxydierenden, wie auch in der reduzierenden Flamme erteilen. Auf der Kohle mit Natriumcarbonat geglüht, hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle, ungeschmolzene, metallische Massen. Gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltsalze wie die Verbindungen des Nickels. Das Schwefelkobalt ist jedoch in Schwefelammonium unlöslich.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus kalten Lösungen der Kobaltoxydulsalze blaue, basische Kobaltoxydulsalze, aus heißen Lösungen derselben rosenrotes Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, ab. Beim längeren Stehen an der Luft gehen diese Niederschläge in schmutzig olivengrünes Hydroxyduloxyd und schließlich in braunes Kobalthydroxyd: $Co^2(OH)^6$, über. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in neutralen, ammoniaksalzfreien Lösungen der Kobaltsalze ähnliche Fällungen wie Kalium- und Natriumhydroxyd, jedoch lösen sich dieselben in einem Überschuß des Fällungsmittels zu einer grünlichen, an der Luft sich bräunenden, Kobalti-Ammoniakionen enthaltenden Flüssigkeit [$Co^2(OH)^6 + 8NH^3$] fast vollständig wieder auf; in sauren oder

mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen und als solches bestimmt (s. S. 770). Das eingedampfte Filtrat vom Schwefelzink werde schließlich in einer Kochflasche mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf mit Ammoniak schwach alkalisch und unmittelbar danach mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Das auf diese Weise ausgeschiedene Schwefelnickel werde nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser und Trocknen als Nickeloxydul (s. oben) zur Wägung gebracht.

Verbindungen des Nickels.

Das Nickel liefert in seinen Verbindungen außer einigen komplexen Anionen fast nur zweiwertige, grün gefärbte Ionen $Ni^{\cdot\cdot}$.

Das Nickelchlorür: $NiCl^2 + 6H^2O$, bildet kleine, grüne, leicht lösliche, monokline Kristalle.

Nickelbromür: $NiBr^2 + 3H^2O$, ist als Hypnoticum und als Sedativum zu arzneilichen Zwecken empfohlen. Dasselbe bildet grüne, zerfließliche Kristalle. Zur Darstellung dieses Präparates bringe man Nickelfeile, welche sich unter Wasser befindet, mit Brom zusammen, oder man löse Nickelhydroxydul oder Nickelcarbonat in Bromwasserstoffsäure und lasse die erzielte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Von Sauerstoffverbindungen des Nickels sind zwei bekannt, das Nickeloxydul: NiO, und das Nickeloxyd oder Nickelsesquioxyd: Ni^2O^3. Ersteres ist grau, letzteres schwarz gefärbt. Von denselben leitet sich je eine Hydroxylverbindung ab, nämlich das apfelgrün gefärbte Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, und das schwarze Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$ (vgl. oben).

Das Nickelsulfat: $NiSO^4 + 7H^2O$ (Nickelvitriol), bildet schön smaragdgrüne, rhombische Kristalle, welche isomorph mit dem Zink- und dem Magnesiumsulfat sind. Aus Lösungen, welche über 30° warm sind oder welche viel freie Schwefelsäure enthalten, kristallisiert das Nickelsulfat mit 6 Mol. Kristallwasser.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Nickelsulfat Doppelsalze, die den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen entsprechen.

Nickelnitrat: $Ni(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfließliche, grüne, säulenförmige Kristalle. Nickelphosphat: $Ni^3(PO^4)^2 + 7H^2O$, und Nickelarsenat: $Ni^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, bilden apfelgrüne, in Wasser unlösliche Pulver. Nickelcarbonat: $NiCO^3 + 6H^2O$ (durch Abkühlen einer Mischung von Nickelnitrat- und Natriumbicarbonatlösung, die zuvor mit Kohlensäure gesättigt ist, zu erhalten), scheidet sich in kleinen, grünen, monoklinen Prismen aus. Alkalicarbonate fällen apfelgrüne, basische Nickelcarbonate.

Schwefelnickel: NiS, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Nickel als metallglänzende Masse erhalten. Aus Nickelsalzlösungen wird es durch Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag (vgl. S. 792) abgeschieden. Nickelpolysulfide sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Phosphornickel: P^2Ni^3, entsteht als spröde, weißgraue Masse, beim Erhitzen von Nickelpulver im Phosphordampf.

Kohlenoxydnickel, Nickeltetracarbonyl: $Ni(CO)^4$, entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel, welches bei 350 bis 400° C durch Reduktion von Nickeloxydul oder Nickeloxalat mit Wasserstoff in fein verteiltem Zustande dargestellt und dann auf 25 bis 30° C abgekühlt ist. Farblose, bei 43° C siedende, bei — 25° C kristallinisch erstarrende Flüssigkeit von 1,3185 spezif. Gew., welche in Alkohol und Chloroform löslich ist und durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt wird. Bei 60° C zersetzen sich die

Dämpfe des Kohlenoxydnickels unter Explosion; an der Luft verbrennen sie mit stark rußender Flamme. Gegen das Hämoglobin des Blutes verhält sich das Kohlenoxydnickel ähnlich wie das Kohlenoxyd selbst (s. S. 479). Kobalt liefert mit Kohlenoxyd keine derartige Verbindung (Mond).

Kobalt, Co.

Atomgewicht: 59,0 (*58,56 H = 1*).

Geschichtliches. Schon in sehr früher Zeit wurden kobalthaltige Erze und Produkte zum Blaufärben des Glases verwendet, ohne daß man jedoch eine Kenntnis von der Ursache dieser Färbung hatte. Als solche wurde erst im Jahre 1735 das Kobalt vom Bergrat Brandt in Stockholm erkannt.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich fast nur in Gemeinschaft mit dem Nickel in der Natur. In geringer Menge (0,2 bis 1 Proz.) kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Hauptsächlich findet es sich, ähnlich wie das Nickel, in Verbindung mit Arsen, Schwefel und anderen Elementen, so z. B. im Speißkobalt: $CoAs^2$; im Tesseralkies oder Hartkobalterz: $CoAs^3$, im Kobaltkies: Co^3S^4, im schwarzen Erdkobalt oder der Kobaltschwärze: $CoO.2MnO^2 + 4H^2O$, im Glanzkobalt: $CoAs^2 + CoS^2$; in der Kobaltblüte: $Co^3(AsO^4)^2 + 8H^2O$, im Kobaltvitriol: $CoSO^4 + 7H^2O$, usw.

Die Darstellung des metallischen Kobalts geschieht aus dem Speißkobalt oder anderen Kobaltmineralien in der unter Nickel besprochenen Weise.

Eigenschaften. Das Kobalt ist ein weißes, glänzendes, einen schwach rötlichen Schein besitzendes Metall, welches das Nickel sowohl an Weiße, an Festigkeit, sowie auch im Glanze und in der Politurfähigkeit etwas übertrifft. Dasselbe ist sehr dehnbar und ebenso wie das Nickel magnetisch. Es hat ein spezifisches Gewicht von 8,5 bis 8,7. Bei 1500° schmilzt nach Pictet das Kobalt. Im kompakten Zustande verändert sich das Kobalt an der Luft und im Wasser nicht. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Gegen Säuren verhält es sich entsprechend dem Nickel. Die Salze des Kobalts zeigen meist rote, violette oder blaue Färbung.

Erkennung. Die Kobaltverbindungen werden leicht erkannt durch die intensiv blaue Färbung, welche sie der Phosphorsalz- und Boraxperle sowohl in der oxydierenden, wie auch in der reduzierenden Flamme erteilen. Auf der Kohle mit Natriumcarbonat geglüht, hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle, ungeschmolzene, metallische Massen. Gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltsalze wie die Verbindungen des Nickels. Das Schwefelkobalt ist jedoch in Schwefelammonium unlöslich.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus kalten Lösungen der Kobaltoxydulsalze blaue, basische Kobaltoxydulsalze, aus heißen Lösungen derselben rosenrotes Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, ab. Beim längeren Stehen an der Luft gehen diese Niederschläge in schmutzig olivengrünes Hydroxyduloxyd und schließlich in braunes Kobalthydroxyd: $Co^2(OH)^6$, über. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in neutralen, ammoniaksalzfreien Lösungen der Kobaltsalze ähnliche Fällungen wie Kalium- und Natriumhydroxyd, jedoch lösen sich dieselben in einem Überschuß des Fällungsmittels zu einer grünlichen, an der Luft sich bräunenden, Kobalti-Ammoniakionen enthaltenden Flüssigkeit $[Co^2(OH)^6 + 8NH^3]$ fast vollständig wieder auf; in sauren oder

Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen tritt nur eine rote, bald braun werdende Färbung auf.

Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltoxydulsalzes mit salpetrigsaurem Kalium im Überschuß, und dann mit Essigsäure, so entsteht bei genügender Konzentration sofort, in verdünnten Lösungen nach längerem Stehen, ein gelber, körnig-kristallinischer Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium: $Co^2(NO^2)^6 + 6KNO^2$. Freie Mineralsäuren ververhindern die Abscheidung dieses Niederschlages, sie sind daher vor dem Zusatz der Essigsäure durch Neutralisation mit Natronlauge zu entfernen, oder durch Zusatz von essigsaurem Natrium zu binden. In der Phosphorsalzperle verursacht eine Probe dieses Niederschlages eine intensive Blaufärbung.

Cyankalium fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen hellbraunes Kobaltcyanür: $Co(CN)^2$, welches sich in einem Überschuß von Cyankalium als Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 2KCN$, wieder löst. Verdünnte Salzsäure scheidet aus letzterer Lösung wieder Kobaltcyanür ab. Gelbes Schwefelammonium ruft in der Lösung des Kaliumkobaltcyanürs eine blutrote Färbung hervor. Enthält die Lösung des Kobaltsalzes vor dem Zusatz des Cyankaliums freie Säure, so daß etwas Blausäure frei wird, und man kocht dann die überschüssiges Cyankalium enthaltende Lösung so lange, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich infolge Bildung der komplexen Anionen, $Co(CN)^{6'''}$, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure kein Niederschlag mehr ab, sondern alles Kobalt bleibt als Kaliumkobaltcyanid: $K^3Co(CN)^6$, gelöst; auch auf Zusatz von starker Natronlauge und etwas Bromwasser findet keine Ausscheidung statt (Unterschied vom Nickel).

Wird eine verdünnte, mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Kobaltlösung mit etwas Natriumhypochloritlösung gekocht, so nimmt die Flüssigkeit infolge der Bildung von Roseokobaltchlorid: $Co^2Cl^6 + 10NH^3$, eine intensiv rote Färbung an.

Wird Alaun auf der Kohle mit dem Lötrohr geglüht, die Masse alsdann mit verdünnter Kobaltlösung befeuchtet und hierauf von neuem geglüht, so tritt eine Blaufärbung ein. Zinkoxyd nimmt unter diesen Bedingungen eine grüne Färbung an.

Verbindungen des Kobalts.

Das Kobalt liefert in den Kobaltoverbindungen zweiwertige, rot gefärbte Ionen $Co^{\cdot\cdot}$; Kobaltiionen $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ sind fast nur als Bestandteile komplexer Ionen, z. B. $Co(NH^3)^{n\cdot\cdot\cdot}$ und $Co(CN)^{6'''}$, bekannt.

Das Kobaltchlorür: $CoCl^2$, bildet wasserfrei kleine blaue Blättchen, welche sich jedoch an der Luft, infolge der Aufnahme von Wasser, bald rot färben. Aus Wasser kristallisiert das Kobaltchlorür in schön roten Kristallen, welche 6 Mol. Kristallwasser enthalten: $CoCl^2 + 6H^2O$. Die wässerige Lösung des Kobaltchlorürs wird beim Erhitzen und Eindampfen, sowie auf Zusatz von starker Salzsäure tiefblau gefärbt, wahrscheinlich infolge der Bildung eines wasserärmeren, nicht ionisierten Salzes. Beim Erkalten oder beim Verdünnen derselben mit Wasser färbt sich die blaue Kobaltchlorürlösung infolge Bildung roter Kobaltoionen $Co^{\cdot\cdot}$ wieder rot — sympathetische Tinte.

Das Kobaltoxydul: CoO, bildet ein grünlichbraunes, das Kobaltoxyd: Co^2O^3, ein dunkelbraunes, das Kobaltoxyduloxyd: Co^3O^4, ein schwarzes Pulver. Über Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, und Kobalthydroxyd:

$Co^2(OH)^6$, siehe oben. Wird Kobalthydroxydul mit starker Natronlauge gekocht, so geht es zum Teil mit blauer Farbe in Lösung, beim Verdünnen mit Wasser wird es jedoch wieder ausgeschieden. Bei längerem Schmelzen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts mit Kalihydrat, unter Zutritt der Luft, bilden sich graphitartige Täfelchen von kobaltsaurem Kalium. Die Zusammensetzung letzterer Verbindung ist nicht sicher festgestellt.

Kobaltnitrat: $Co(NO^3)^2 + 6H^2O$, durch Auflösen von metallischem Kobalt in Salpetersäure zu bereiten, bildet rotbraune, an feuchter Luft zerfließende, monokline Kristalle. Erhitzt, schmilzt es schon unter 100° C. Bei weiterem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit violett, grün und geht schließlich, unter Entwickelung von NO^2, in braunschwarzes Kobaltoxyd: Co^2O^3, über.

Das Sulfat, Phosphat, Arsenat, sowie das Carbonat und Sulfid des Kobalts entsprechen in der Zusammensetzung, der Bereitungsweise und den wesentlichsten Eigenschaften den Nickelsalzen.

Anwendung. Die Hauptverwendung, welche das Kobalt findet, bebesteht in der Herstellung des unter dem Namen Smalte bekannten blauen Mineralfarbstoffes. Derselbe besteht aus Kaliumkobaltsilicat, welches in den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen von unvollständig gerösteten Kobalterzen — Zaffer genannt — mit Quarz und rohem Kaliumcarbonat erhalten wird. Bei dieser Operation wird das Kobalt fast vollständig von dem gebildeten Kaliumsilicat aufgenommen, damit eine tiefblaue, leicht schmelzbare Glasmasse bildend, während die dasselbe begleitenden Metalle wie Nickel, Arsen, Wismut usw., sich als sogenannte Kobaltspeise am Boden des Tiegels ansammeln. Das auf diese Weise erzielte blaue Kobaltglas, welches etwa 7 Proz. Kobalt enthält, wird alsdann fein gepulvert und in diesem Zustande als Farbstoff in den Handel gebracht. Das Kobaltultramarin oder das Thénardsche Blau ist eine Kobaltaluminiumverbindung, welche durch Erhitzen von Tonerdehydrat mit Kobaltsalzen, gewöhnlich mit phosphorsaurem Kobaltoxydul, entsteht. Rinmanns Grün oder Kobaltgrün oder grüner Zinnober ist eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, die beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Kobaltsalzen gebildet wird. Zu den Kobaltfarben gehören ferner Coeruleum oder Coelin (zinnsaures Kobaltoxydul), Kobaltviolett (phosphorsaures Kobaltoxydul) und Auramin oder Kobaltgelb (salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kalium).

Ammoniakverbindungen des Nickels und Kobalts. Die meisten wasserfreien Nickel- und Kobaltsalze absorbieren trockenes Ammoniak mit großer Begierde und bilden damit, meist mit 6 Mol. NH^3, eigentümliche, komplexe Metallammoniakionen liefernde Verbindungen. Ähnliche Verbindungen entstehen beim Auflösen von Kobalt- und Nickelsalzen in konzentriertem, wässerigem Ammoniak. Die Lösungen der Nickelammoniaksalze verändern sich an der Luft nicht, wogegen die der Kobaltammoniaksalze Sauerstoff absorbieren und sich infolgedessen zu neuen, meist sehr schön gefärbten Ammoniakverbindungen, Kobaltiaken, umwandeln, in denen das Kobalt als Kobaltiion: $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, enthalten ist. Das Kobaltchlorürammoniak: $CoCl^2 + 6NH^3$, geht z. B., je nach den Bedingungen, über in Roseokobaltchlorid: $Co^2Cl^6 + 10NH^3 + 2H^2O$, Purpureokobaltchlorid: $Co^2Cl^6 + 10NH^3$, und Luteokobaltchlorid: $Co^2Cl^6 + 12NH^3$. Ähnliche Verbindungen liefert auch das Nitrat und das Sulfat des Kobalts.

Gruppe des Eisens.

Die Gruppe des Eisens umfaßt vier Elemente: das Eisen: Fe, das Mangan: Mn, das Chrom: Cr, und das Aluminium: Al. Diese Elemente wurden früher als vierwertig angesehen, obschon sie als Einzelatome in ihren Verbindungen nur zwei- und dreiwertig auftreten. Diese Annahme basierte auf der Beobachtung, daß die Dampfdichte der Halogenverbindungen dieser vier Elemente, bei der Verdampfungstemperatur derselben, einer Molekularformel entspricht, die zwei Atome der betreffenden Elemente enthält, z. B. Fe^2Cl^6, Cr^2Cl^6, Al^2Cl^6, Fe^2Cl^4 (s. dort).

Dementsprechend mußten die beiden Metallatome in den Molekülen dieser Verbindungen in dem einen Falle durch eine, in dem anderen durch zwei Affinitäten zusammengehalten und hierdurch ein sechs- bzw. vierwertiger Atomkomplex gebildet sein (M = Fe, Mn, Cr, Al):

$$-\overset{|}{\underset{|}{M}}- \qquad >M-M< \qquad \begin{matrix}Cl \\ Cl \\ Cl\end{matrix}>M-M<\begin{matrix}Cl \\ Cl \\ Cl\end{matrix}$$

Sechswertiger Komplex

$$>M=M< \qquad \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}>M=M<\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}$$

Vierwertiger Komplex,

die halbiert einem drei-, bzw. zweiwertigen Einzelatom entsprachen.

Wird die Dampfdichte des Eisen-, Chrom- und Aluminiumchlorids jedoch bei Temperaturen bestimmt, welche wesentlich höher als die Verdampfungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher diese Chloride eben in den dampfförmigen Aggregatzustand übergehen, liegen, so ergeben sich Werte, die den Formeln $FeCl^3$, $CrCl^3$, $AlCl^3$, $FeCl^2$ entsprechen. Das gleiche ist der Fall bei der Ermittelung der Molekulargröße nach dem ebullioskopischen Verfahren und nach anderen Methoden. Ebenso entspricht die Dampfdichte des Aluminiummethyls und -äthyls den Formeln $Al(CH^3)^3$, bzw. $Al(C^2H^5)^3$. Man betrachtet daher jetzt, im Einklang mit der Ionentheorie, die Elemente der Eisengruppe: Fe, Mn und Cr, allgemein nur als zwei- und dreiwertig, das Aluminium, welches nur eine Reihe von Verbindungen liefert, als dreiwertig.

Von den Elementen der Eisengruppe stellt sich das Eisen durch seine magnetischen Eigenschaften dem Kobalt und Nickel, das Mangan und das Chrom in ihren höchsten Oxydationsstufen und den entsprechenden Säuren: MnO^3, Mn^2O^7, H^2MnO^4, $HMnO^4$; CrO^3, H^2CrO^4, $H^2Cr^2O^7$, dem Schwefel zur Seite. Das Mangan zeigt in den Permanganaten, welche mit den Perchloraten isomorph sind, auch Beziehungen zu dem Chlor, bzw. den Halogenen, mit denen es in dem

periodischen System in einer Vertikalreihe steht, während sich das Chrom den Elementen der Molybdängruppe (s. dort), mit welchen es im periodischen System zusammensteht, anreiht.

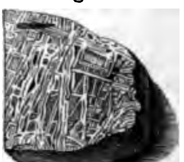
Eisen, Fe.

Atomgewicht: 55,9 *(55,5 H = 1)*; zwei- und dreiwertig.

Geschichtliches. Obschon das metallische Eisen in Gestalt von Schmiedeeisen und Stahl bereits den Völkern des Altertums bekannt war, so war es doch im Vergleich mit dem Kupfer und dessen Legierungen nur wenig im Gebrauch. Die Verarbeitung von Eisenerzen auf metallisches Eisen und die ausgedehntere Anwendung desselben datiert jedenfalls erst aus einer späteren Zeit. Der erste Hohofen gelangte Anfang des 13. Jahrhunderts im Siegerlande in Betrieb. Die Erzeugung des Schmiedeeisens erfolgte in Deutschland im 15. Jahrhundert. Der enorme Aufschwung der Eisenindustrie datiert erst aus dem 19. Jahrhundert.

Vorkommen. Das Eisen findet sich in der Natur in sehr großer Verbreitung; selten kommt es jedoch gediegen vor, außerordentlich häufig und in großen Mengen dagegen im gebundenen Zustande. Von allen Metallen ist das Eisen das in der Natur am weitesten verbreitete (s. S. 53). Tellurischen Ursprungs ist das Eisen im gediegenen Zustande bisher nur vereinzelt gefunden worden (in Form von Körnern oder Blättchen im Basalt, in alter Lava, in Eisenkiesknollen). Etwas häufiger und in beträchtlicherer Menge kommt es in den Eisenmeteoriten, begleitet von Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer usw., vor. Letztere enthalten 88 bis 98 Proz. Eisen, wogegen die Steinmeteoriten im wesentlichen aus Silicaten (Gemengen von Augit, Olivin, Enstatit, Anorthit, Labradorit usw.) bestehen. Die Eisenmeteoriten erreichen bisweilen eine Schwere von 20000 kg. Nach dem Polieren zeigen dieselben beim Anätzen eigentümliche Streifungen, Widmannstättensche Figuren, Fig. 155. Kosmischen Ursprungs ist auch das fein verteilte Eisen, welches sich als Staub auf nordischen Schneefeldern usw. ablagert.

Fig. 155.



In Verbindung mit Sauerstoff findet sich das Eisen als Roteisenstein: Fe^2O^3 (Eisenoxyd), welcher kristallisiert den Namen Eisenglanz führt; als Brauneisenstein: $Fe^2O^3 + Fe^2(OH)^6$ (Eisenoxyd und Eisenhydroxyd), und Magneteisenstein: Fe^3O^4 (Eisenoxyduloxyd). In Gestalt von Salzen kommt das Eisen hauptsächlich vor in dem Spateisenstein: $FeCO^3$ (Eisenoxydulcarbonat); in den Eisensilicaten, welche sich in größerer oder geringerer Menge in den meisten Gesteinen und in der Ackererde finden; in dem Rasen- oder Wieseneisenstein, welcher neben Eisenhydroxyd Eisenphosphat enthält, sowie noch in einigen anderen selteneren Verbindungen. In größerer Menge findet sich ferner das Eisen in der Natur in Verbindung mit Schwefel, so z. B. als Schwefel- oder Eisenkies: FeS^2,

und als **Magnetkies**: Fe^7S^8. In Verbindung mit Arsen und anderen Metallen bildet das Eisen den **Arsenikalkies**: $FeAs^2$; den **Arsenkies**: $FeAs^2 + FeS^2$; den **Kupferkies**: $Fe^2S^3 + Cu^2S$; das **Buntkupfererz**: $Fe^2S^3 + 3\,Cu^2S$; die **Fahlerze** usw. Auch in der Ackererde, sowie in allen natürlichen Wässern findet sich Eisen in kleinerer oder größerer Menge.

Auch in der organischen Natur hat das Eisen eine große Verbreitung, da dasselbe einen konstanten und wichtigen Bestandteil des pflanzlichen und tierischen Organismus ausmacht — Rohchlorophyll, Blutkörperchen.

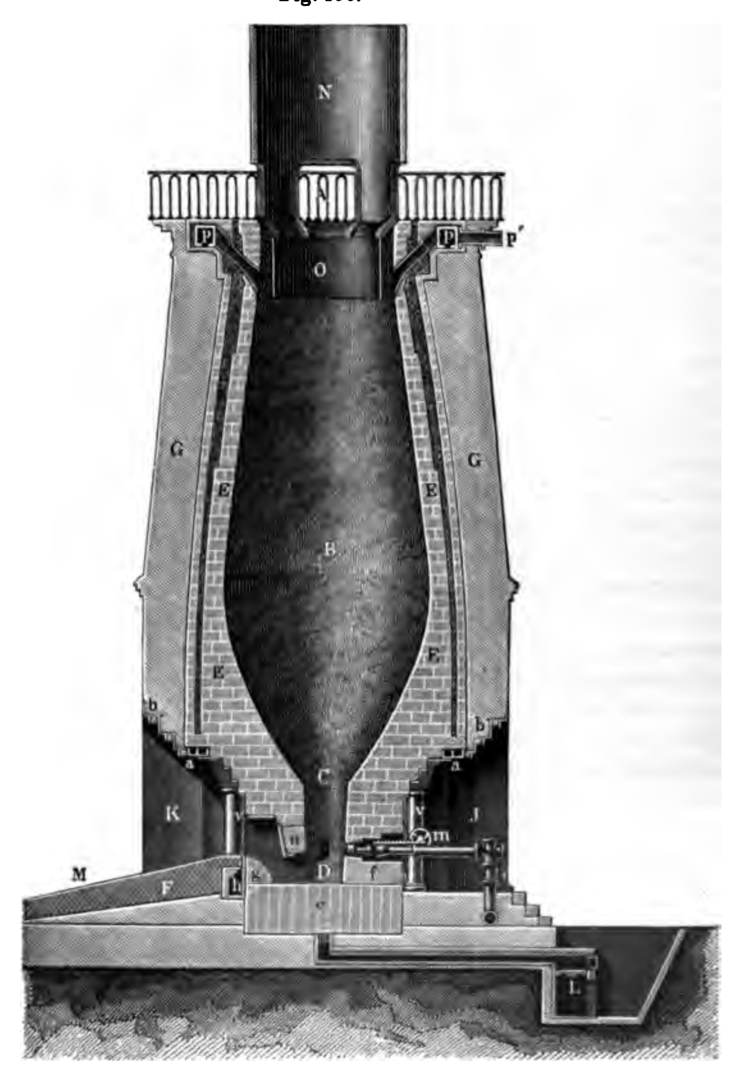
Bei dem technisch angewendeten Eisen unterscheidet man zwischen **Roheisen**, einem kohlenstoffreichen, nicht schmiedbaren Eisen und **schmiedbarem Eisen**, welches nur einen geringen Kohlenstoffgehalt besitzt.

I. Roheisen (**Gußeisen**). Die Gewinnung des Roheisens geschieht fast ausschließlich aus oxydischen Erzen durch Sauerstoffentziehung (Reduktion) mittels Kohle bei hoher Temperatur. Die Operation selbst wird hüttenmännisch in den sogenannten Hohöfen (Fig. 156) ausgeführt. Die Hohöfen besitzen eine Höhe von 10 bis 15 m und sind aus feuerfestem Stein aufgeführt. Der Ofen selbst umschließt einen Hohlraum von der Form eines doppelten Kegels — Schacht —, dessen weiteste Stelle einen Durchmesser von 4 bis 6 m hat. An seinem unteren Ende ist der Ofen geschlossen Die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft wird mittels eines Gebläses *m* (Fig. 156) in den Ofen eingeführt. Bei dem Hohofenbetriebe stellt man nur **Gußeisen** (Eisen, welches bis zu 5 Proz. Kohlenstoff enthält) dar. Zu diesem Zweck werden die Eisenerze zunächst geröstet (besonders Spateisensteine, Magneteisenstein und Toneisenstein) oder nur abgewittert (besonders Roteisensteine und Brauneisensteine), d. h. längere Zeit an der Luft liegen gelassen, um dieselben einesteils aufzulockern, anderenteils um sie von Kohlensäure, Wasser, Schwefel usw. zu befreien. Die Beschickung des Ofens mit den gerösteten Erzen geschieht durch die seitlichen Öffnungen *A* des Gichtmantels *N*, und zwar in der Weise, daß man abwechselnd Schichten von Kohle (Holzkohle, Steinkohle und besonders Koks), Eisenerz und Zuschlag einträgt. Die Natur des sogenannten Zuschlages ist je nach der Natur der zur Verarbeitung kommenden Erze eine verschiedene. Meist besteht derselbe aus Kalk, Flußspat, Quarz, Sand usw. Der Zusatz von sogenanntem Zuschlag bezweckt, mit dem Gestein, welches den Erzen beigemengt ist (Gangart), eine leicht schmelzbare Masse — **Schlacke** — zu bilden, die einesteils die vorhandenen fremden Stoffe aufnimmt, anderenteils das geschmolzene Eisen vor Oxydation schützt. Nachdem der Ofen angezündet worden ist, werden in dem Maße, wie die brennende Masse niedersinkt, durch die obere Öffnung *A* neue Schichten von Kohle, Erz und Zuschlag eingetragen. Das schließlich bei dem Hohofenprozesse resultierende Gußeisen sammelt sich in dem unteren Teile des Hohofens — dem Herde *D* — an, und wird von Zeit zu Zeit abgelassen.

Bei den Hohöfen älterer Konstruktion entweichen die bei dem Betriebe gebildeten Gase: **Gichtgase** (Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Cyan, Wasserstoff usw.), durch die obere, unbedeckte Öffnung des Ofens: die **Gicht**. Die neueren Hohöfen (Fig. 156) sind durch den Gichtmantel *N* und den Trichter *O*, beide aus Eisenplatten gefertigt, geschlossen, so daß die

Gichtgase bei *pp'* entweichen und zur Erhitzung der bei *m* einzublasenden Luft, oder zu anderen Zwecken verwendet werden können. Bei den Hohöfen letzterer Konstruktion ist auch das massive Gemäuer *G* durch einen Eisenblechmantel ersetzt und steht letzterer mit dem feuerfesten Mauerwerk *E*

Fig. 156.



frei auf eisernen Säulen *v*, *v*, so daß der Teil *CD*, das **Gestell** und der **Herd**, unabhängig von dem Schacht erneuert, bezüglich repariert werden kann.

Der Prozeß, welcher sich bei dem Hohofenbetriebe vollzieht, ist folgender: Das in dem unteren, als dem heißesten Teile des Ofens durch Verbrennung der Kohle erzeugte Kohlensäureanhydrid wird durch die im Überschuß vorhandenen glühenden Kohlen, über die es seinen Weg nehmen muß,

zu Kohlenoxyd reduziert. Letzteres wirkt alsdann auf das erhitzte Eisenerz reduzierend ein, und zwar derartig, daß bei etwa 400° zunächst Eisenoxydul-oxyd: Fe^3O^4, gebildet, welches dann bei 800 bis 900° unterhalb *B* — der Rast — weiter zu schwammigem, reinem, d. h. kohlenstofffreiem, metallischem Eisen umgewandelt wird. Da die Temperatur dieses Teiles des Hohofens nicht heiß genug ist, um das zunächst erzeugte reine, schwammige Eisen zum Schmelzen zu bringen, so sinkt dies allmählich mit dem Zuschlage in den untersten, heißesten Teil des Ofens, das Gestell *C*, herab. Hierbei wird das Eisenmetall, indem es 2 Mol. Kohlenoxyd: CO, in CO^2 und C spaltet, durch Aufnahme von Kohlenstoff in das leicht schmelzbare Gußeisen verwandelt; gleichzeitig entsteht aus dem Zuschlage und aus der die Erze begleitenden Gangart die Schlacke — ein leicht schmelzbares Calciumaluminiumsilicat —, welche das geschmolzene Eisen bedeckt und dasselbe vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Außer Kohlenstoff nimmt hierbei das geschmolzene Metall auch etwas Silicium, welches durch Reduktion aus der Schlacke gebildet wird, sowie auch kleinere oder größere Mengen von Mangan (aus den manganhaltigen Eisenerzen stammend) auf. Hat sich auf dem Herde des Hohofens eine genügende Menge Roheisen angesammelt, so wird dasselbe durch eine seitliche Öffnung abgelassen und in Sandformen gegossen. Die auf dem Roheisen schwimmende, spezifisch leichtere Schlacke fließt durch eine etwas höher gelegene Öffnung des Herdes ab, oder wird durch dieselbe ausgeschöpft.

Ein solcher Hohofen ist meist mehrere Jahre hintereinander im Betriebe. Die gesamte Roheisenproduktion der Welt betrug 1902 44,5 Millionen Tonnen (à 1000 kg).

Das auf vorstehend beschriebene Weise gewonnene Guß- oder Roheisen ist noch sehr unreines Eisen. Es enthält bis zu 5 Proz. Kohlenstoff, welcher teils chemisch gebunden, teils nur mechanisch beigemengt ist, da beim Erkalten des Gußeisens Kohlenstoff in kleinen Blättchen — Graphit — auskristallisiert. Außerdem enthält das Roheisen noch wechselnde Mengen von Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen, Mangan usw. Der Farbe nach unterscheidet man weißes und graues Gußeisen. Das weiße Gußeisen enthält den Kohlenstoff (2 bis 4 Proz.) fast nur in chemischer Verbindung. Dasselbe enthält ferner 0,2 bis 3 Proz. Mangan, 0,3 bis 0,9 Proz. Silicium, sowie etwas Phosphor und Schwefel. Es entsteht durch rasches Erkalten des aus dem Hohofen ausfließenden Roheisens. Dasselbe hat ein spezifisches Gewicht von 7,6 bis 7,7, ist sehr hart und spröde und besitzt ein faseriges Gefüge. Das fast silberweiße, mit besonders großblätterig-kristallinischem Bruche versehene, meist stark manganhaltige (5 bis 20 Proz.) Gußeisen bezeichnet man als Spiegeleisen. Letztere Art von Gußeisen ist am kohlenstoffreichsten (etwa 5 Proz.), seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel Fe^4C. Bei einem sehr großen Mangangehalt nimmt das weiße Gußeisen eine körnig-kristallinische Struktur an. Derartige Eisen-Manganlegierungen werden zur Stahlfabrikation häufig im großen besonders dargestellt: Ferromangan (mit 40 bis 80 Proz. Mangan).

Das graue, durch langsames Erkalten gewonnene Gußeisen enthält nur einen kleinen Teil des Kohlenstoffs (0,5 bis 0,7 Proz.) in

chemischer Verbindung, einen bei weitem größeren (2 bis 4 Proz.) dagegen als Graphit in kleinen Blättchen beigemengt, wodurch die graue Farbe desselben bedingt wird. Dasselbe enthält ferner 0,5 bis 2,8 Proz. Silicium, etwa 1 Proz. Mangan und 0,1 bis 1,5 Proz. Phosphor. Das graue Gußeisen schmilzt gegen 1200° zu einem dünnflüssigen, die Gußformen gleichmäßig ausfüllenden Liquidum. Dasselbe hat ein spezifisches Gewicht von 7,0, ist weniger hart und spröde als das weiße Gußeisen, und besitzt einen grauen, körnig-kristallinischen Bruch. Wird graues geschmolzenes Roheisen durch Eingießen in kaltes Wasser oder in kalte Metallformen plötzlich abgekühlt, so resultiert das sogenannte abgeschreckte oder halbierte Weißeisen. Letzteres hat einen strahlig-kristallinischen Bruch; da dasselbe neben gebundenem Kohlenstoff Graphit nur in feiner Verteilung enthält, besitzt es ebenfalls eine weiße Farbe.

Das weiße Gußeisen dient hauptsächlich zur Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl, das graue Gußeisen findet zur Herstellung von Gußwaren Verwendung.

II. Schmiedbares Eisen. Das durch Schweißbarkeit (siehe unten) ausgezeichnete Eisen enthält nur 1,5 Proz. und weniger an gebundenem Kohlenstoff. Je nach dem Gehalt an Kohlenstoff und je nachdem das schmiedbare Eisen „härtbar“ ist, d. h. durch plötzliches Abkühlen eines glühenden Stückes an Härte bedeutend zunimmt, unterscheidet man Schmiedeeisen und Stahl.

Schmiedeeisen: 0,15 bis 0,5 Proz. Kohlenstoff, nicht härtbar;
Stahl: 0,6 bis 1,5 Proz., härtbar.

Härtbare Eisensorten von den Eigenschaften des Stahls werden jetzt auch mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt, aber sehr beträchtlichem Gehalt an Mangan, Wolfram, Chrom oder Nickel dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Gewinnungsweise und der Beschaffenheit läßt sich das schmiedbare Eisen (Schmiedeeisen und Stahl) auch in Schweißeisen und in Flußeisen, bzw. in Schweißschmiedeeisen (Herdfrischeisen, Puddeleisen usw.) und Flußschmiedeeisen (Bessemereisen, Martineisen usw.), sowie in Schweißstahl (Herdfrischstahl, Puddelstahl usw.) und Flußstahl (Bessemerstahl, Martinstahl usw.) einteilen. Das Schweißeisen ist etwas schlackenhaltig, da es aus dem zähflüssigen, teigigen Zustande erhärtet, das Flußeisen, welches aus dem geschmolzenen Zustande erhärtet, ist dagegen schlackenfrei. Schweißbarkeit und Schmiedbarkeit sind jedoch dem Flußeisen nicht in dem Maße eigen, wie dem Schweißeisen.

Um das weiße Gußeisen in Schmiedeeisen (Schweißeisen) zu verwandeln, muß ihm der größte Teil des Kohlenstoffgehalts entzogen werden, ebenso sind die anderweitigen Beimengungen (Silicium, Phosphor usw.) daraus nach Möglichkeit zu entfernen. Dies geschieht im großen durch einen Oxydationsprozeß, den man je nach der Art der Ausführung als Frischprozeß oder als Puddlingsprozeß bezeichnet.

Der Frischprozeß, das älteste Verfahren der Schmiedeeisendarstellung, wird auf offenen, bisweilen auch auf überwölbten Herden — Frischherden — in der Weise zur Ausführung gebracht, daß man das weiße Roheisen daselbst auf Holzkohlenfeuer schmilzt und die geschmolzene Masse einem Luftstrome aussetzt. Hierdurch wird zwar ein Teil des Eisens wieder oxydiert, indessen werden auch gleichzeitig die fremden Beimengungen entfernt, indem der Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, welche entweichen, das Silicium und der Phosphor in Säuren, die sich mit dem Eisenoxyd, bezüglich mit dem durch Reduktion daraus entstandenen Eisenoxydul zu Silicat, bezüglich Phosphat verbinden — Frischschlacke —, verwandelt werden. Die zuletzt zähe werdende, entkohlte Eisenmasse — die Luppe — wird dann durch Hämmern und Walzen zu Stabeisen geformt. Der Frischprozeß findet im Vergleich zum Puddlingsprozeß nur in beschränktem Umfange (in holzreichen Gegenden) Verwendung.

Der Puddlingsprozeß (1784 von Cort erfunden) besteht darin, daß man das weiße Roheisen in Flammenöfen, welche mit Steinkohlen oder Siemensschem Regenerativgas geheizt werden, bringt und dasselbe, sobald es geschmolzen ist, mittels eiserner Krücken durch Umrühren — Puddeln — mit dem Sauerstoff der mit Luft gemischten Feuergase in innige Berührung bringt. Bei dem Puddlingsprozeß gelangt das Eisen mit dem Brennmaterial nicht in direkte Berührung. Der Herd des Puddelofens ist aus eisernen Platten zusammengesetzt, welche mit einem eisenoxydhaltigen Futter bekleidet sind. Durch den Sauerstoff der einströmenden heißen Luft wird ein Teil des Eisens in Eisenoxyduloxyd verwandelt, welches dann im Verein mit dem Luftsauerstoff die Oxydation des Kohlenstoffs, des Siliciums, des Mangans und des Phosphors bewirkt. In dem Maße, wie der Kohlenstoffgehalt schwindet, wird das Eisen zäher und schwerer schmelzbar, bis man schließlich einen nicht mehr flüssigen Klumpen — die Luppe — erhält, den man im glühenden Zustande herausnimmt und durch Hämmern und Walzen möglichst von Schlacke befreit, um ihn schließlich im Schweißofen durch Hämmern in Stäbe zu formen, welche weiter zur Herstellung von Bandeisen, Blechen, Draht usw. dienen.

Schmiedeeisen, Schweißschmiedeeisen. Das auf die eine oder andere Art bereitete Stab- oder Schmiedeeisen enthält nur noch 0,15 bis 0,5 Proz. Kohlenstoff und nur Spuren von Silicium und Phosphor. Dasselbe hat eine hellgraue Farbe und ein spezifisches Gewicht von 7,7 bis 7,8. Es hat bei einem Gehalt von 0,15 bis 0,3 Proz. Kohlenstoff ein faseriges, sehniges Gefüge, ist sehr zähe und läßt sich infolgedessen zu feinem Draht ausziehen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,5 Proz. hat das Schmiedeeisen feinkörnigen Bruch, ist etwas härter und zeigt matten Silberglanz. Bei Rotgluthitze erweicht das Schmiedeeisen und läßt sich schweißen, d. h. zwei Stücke lassen sich durch Hämmern so fest vereinigen, als wären sie durch Guß miteinander vereinigt worden. Bei heller Weißglut schmilzt das Schmiedeeisen. Durch plötzliches Abkühlen (Ablöschen, s. S. 808) nimmt das Schweißschmiedeeisen kaum an Härte zu (siehe oben).

Ein geringer Phosphorgehalt macht das Schmiedeeisen in der Kälte leicht brüchig — kaltbrüchig —; ein Gehalt an kleinen Mengen von Schwefel veranlaßt ein Zerbröckeln des Schmiedeeisens, wenn es rotglühend gehämmert wird — rotbrüchig. Ein Gehalt an Silicium übt

auf die Eigenschaften des Eisens einen ähnlichen Einfluß aus, wie der Kohlenstoff; es macht das Eisen härter, schmelzbarer und weniger schweißbar. Enthält das Eisen über 0,4 Proz. Silicium, so wird es mürbe oder faulbrüchig. Ein Gehalt an Mangan mildert die schädliche Wirkung des Siliciums und zum Teil auch anderer Beimengungen.

Je vollkommener das faserige Gefüge und je zackiger der Bruch des Schmiedeeisens ausgebildet ist, um so zäher und infolgedessen um so wertvoller ist es für die technische Verwendung. Durch lange anhaltende Erschütterungen geht das zähe, faserige Eisen bisweilen in körnig-kristallinisches, leicht brüchiges Eisen über. Das Brechen von Wagenachsen (welches meistens, namentlich bei Eisenbahnwagen, plötzlich stattfindet) ist hierauf zurückzuführen.

Stahl. Der Stahl steht in seinem Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Gußeisen und dem Schmiedeeisen. Er enthält 0,6 bis 1,5 Proz. Kohlenstoff. Der Stahl kann daher sowohl aus dem Gußeisen durch Entziehung von Kohlenstoff — Entkohlung —, als auch aus dem Schmiedeeisen, durch Anreicherung mit Kohlenstoff — Kohlung — hergestellt werden.

Aus dem Schmiedeeisen gewinnt man den Stahl dadurch, daß man dasselbe in dünnen Stangen in Kohlenpulver einbettet, und es damit längere Zeit zur Rotglut erhitzt. Der Kohlenstoff verbindet sich hierbei mit dem Eisen, und man erhält infolgedessen ein kohlenstoffreicheres Metall, den sogenannten Zementstahl. Um letzteren jedoch bezüglich des Kohlenstoffgehalts gleichförmig, homogen, zu machen, wird er entweder öfters umgeschweißt — Gerbstahl —, oder es wird derselbe in Tiegeln umgeschmolzen — Tiegelgußstahl.

Dem Zementstahl ähnlich ist der sogenannte Temperstahl oder der schmiedbare Guß, bei dessen Herstellung Gußeisen durch „Tempern" in schmiedbares Eisen verwandelt wird. Zu diesem Zwecke werden Gußwaren, die aus weißem Gußeisen hergestellt sind, in Eisenoxydpulver eingebettet und dann längere Zeit zur Rotglut erhitzt. Hierdurch verlieren diese Gußwaren einen Teil ihres Kohlenstoffgehalts und werden infolgedessen schmiedbar.

Als Frischstahl und als Puddelstahl bezeichnet man Stahlsorten, welche aus reinem, kohlenstoffreichem, manganhaltigem Roheisen auf Frischherden oder in Puddelöfen direkt dadurch dargestellt werden, daß man dem Roheisen durch Oxydation nur so viel Kohlenstoff entzieht, als zur Stahlbildung erforderlich ist. Häufig wird der auf obige Weise dargestellte „Schweißstahl" noch in Graphittiegeln in Flammenöfen, die durch Regenerativgas geheizt werden, geschmolzen und hierdurch noch von Schlacke, welche sich auf der Oberfläche ansammelt, befreit: Tiegelstahl. Durch Zusatz von Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferronickel usw. wird derartigem Stahl noch eine besondere Härte erteilt.

Bessemer-Stahl. Die Hauptmengen des Stahls werden jetzt als Flußstahl oder Gußstahl direkt aus Roheisen nach einem Verfahren bereitet, welches nach seinem Entdecker Henry Bessemer in Sheffield (1856) als das Bessemersche bezeichnet wird.

Letzteres Verfahren besteht darin, daß durch geschmolzenes, möglichst schwefel- und phosphorfreies Roheisen, welches in ein birnförmiges, schmiedeeisernes, mit feuerfestem Ton ausgefüttertes, drehbares Gefäß (Konverter, Bessemerbirne, Fig. 157 a. f. S.) eingegossen wird, unter Druck ein starker

Luftstrom geblasen wird. Hierdurch werden unter starker Wärmeentwickelung zunächst Silicium, Mangan und ein Teil des Eisens selbst oxydiert, so daß Eisenoxydulsilicat und Eisenoxyduloxyd entstehen, von denen letzteres dann oxydierend auf den Kohlenstoff und die sonstigen fremden Beimengungen einwirkt. Durch diese Oxydationsprozesse wird eine so hohe Temperatur erzeugt, daß das Metall, ohne direkte Wärmezufuhr, flüssig bleibt. Zu dem auf diese Weise produzierten Schmiedeeisen setzt man dann so viel geschmolzenes Spiegeleisen, als erforderlich ist, um das Produkt auf den Kohlenstoffgehalt des Stahls zu bringen, und gießt dann den gebildeten Stahl durch Drehung des Konverters aus. Die vollständige Oxydation des Kohlenstoffs, bezüglich die hierdurch bedingte Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen, wird durch Beobachtung der aus dem Konverter aufsteigenden Flamme an sich oder mittels des Spektroskops konstatiert. Die Umwandlung ist beendet, sobald die charakteristischen grünen Linien des Spektrums verschwinden und sich ein kontinuierliches Spektrum zu bilden beginnt. 8000 kg und mehr

Fig. 157.



Roheisen werden nach dem Bessemerschen Verfahren gewöhnlich in 20 bis 30 Minuten in Gußstahl übergeführt.

Nach dem Verfahren von Gilchrist und Thomas (1878) kann auch aus phosphorhaltigem Roheisen direkt ein fast phosphorfreier Stahl dargestellt werden. Zur Entphosphorung des Roheisens wird hierbei dem in dem Konverter befindlichen geschmolzenen Roheisen ein Zusatz von erhitztem, gebranntem Kalk gemacht und hierauf erhitzte Luft durch die Masse gepreßt. Der Phosphor wird hierdurch zu Phosphorsäure oxydiert, welche dann von dem zugesetzten Ätzkalk, im Verein mit anderen Verunreinigungen des Roheisens, aufgenommen wird. Die auf dem geschmolzenen Roheisen schwimmende calciumphosphathaltige Schlacke wird hierauf abgenommen, nach dem Erkalten von anhaftenden Eisenteilen möglichst befreit und schließlich fein gemahlen: Thomasschlacke. Die Überführung des hierdurch von Phosphor befreiten Roheisens in Stahl geschieht alsdann in der oben erörterten Weise.

Das Futter, mit welchem die Konverter bei dem Thomas-Gilchristschen Entphosphorungsprozesse ausgekleidet sind, besteht meist aus Dolomit

oder aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, welches mit Teer zu einem Teige angeknetet und dann gebrannt wird.

Die bei dem Thomas-Gilchristschen Eisenentphosphorungsverfahren als Nebenprodukt gewonnene Thomasschlacke, welche als wirksamen Bestandteil Basisch-Calciumphosphat: $Ca^3(PO^4)^2 + CaO$, enthält, besitzt einen Phosphorsäuregehalt von 18 bis 24 Proz. Außer Basisch-Calciumphosphat enthält die Thomasschlacke etwa 50 Proz. Kalk, wovon etwa 20 Proz. als Ätzkalk vorhanden sind, ferner etwa 12 Proz. Eisenoxyd und etwa 7 Proz. Kieselsäure.

Obschon das Basisch-Calciumphosphat an sich in Wasser unlöslich ist, so wird es doch aus der Thomasschlacke, wenn letztere fein gemahlen und gesiebt ist, leicht aufgenommen. Die Thomasschlacke findet daher ausgedehnte Verwendung als Düngemittel, besonders auf Moorboden, Wiesen und Sandboden. Der Wert der Thomasschlacke bemißt sich nach dem Gehalt an Phosphorsäure (über die Bestimmung s. S. 374) und nach der feinen, gleichmäßigen Verteilung (s. S. 375).

Flammenofen- und Tiegelgußstahl wird durch Einwirkung von reinen oxydischen Eisenerzen auf Roheisen in Tiegeln oder in Flammenöfen (Siemensschen Regeneratoröfen) erzeugt. Zu letzteren Stahlsorten gehört der Uchatiusstahl und der Martinstahl, welche durch Zusammenschmelzen von gutem weißem Gußeisen (Holzkohlenroheisen) mit Spateisenstein und etwas Braunstein, oder mit Roteisenstein in Tiegeln (Uchatius) oder in Flammenöfen (Martin), oder endlich mit Schmiedeeisen (Siemens-Martin-Stahl) gewonnen werden.

Der Hartguß oder Edelguß, welcher zur Herstellung von Geschossen, Panzerplatten usw. dient, soll Härte mit Zähigkeit und Festigkeit verbinden. Zur Herstellung desselben wird Spiegeleisen und Schmiedeeisen in geeigneten Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen und in eiserne Formen gegossen. Durch die rasche Abkühlung nach außen resultiert eine Masse mit silberglänzendem, strahligem Bruch, welche nach innen in weiches, graues, körniges Eisen übergeht. In der Neuzeit wird Stahlguß auch vielfach durch flüssige Kohlensäure in eisernen Formen gedichtet.

Die verschiedenen Stahlbereitungsverfahren lassen sich natürlich auch verwenden, um Flußschmiedeeisen, ein in dem Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen Schweißschmiedeeisen und dem eigentlichen Stahl stehendes Eisen, zu bereiten. Dieses durch große Festigkeit, aber geringere Schweißbarkeit ausgezeichnete, besonders durch den Bessemer-Prozeß gewonnene Flußeisen dient namentlich zur Herstellung der Eisenbahnschienen und der eisernen Träger.

Um die Gußstahl- oder Flußeisenblöcke frei von Blasen und Hohlräumen zu machen, setzt man der geschmolzenen Masse häufig eine kleine Menge Aluminium (s. dort) zu.

Seit dem Jahre 1900 hat die Elektrometallurgie des Eisens, besonders durch die Bemühungen von Stassano und von Héroult, solche Fortschritte gemacht, daß in Europa und Amerika bereits eine Anzahl von Anlagen im Betriebe sind, welche Roheisen und Stahl in elektrischen Öfen darstellen. Diese Anlagen arbeiten nach dem Prinzip, das gewonnene Eisen ebenso wie die Schlacke möglichst rasch aus dem Bereiche der Elektroden zu entfernen, um auf diese Weise durch geringe Stromintensität ein möglichst reines, kohlenstoffarmes Eisen zu gewinnen.

Der Stahl ist von grauweißer Farbe und von feinkörnig-kristallinischem Bruch. Derselbe hat ein spezif. Gew. von 7,6 bis 7,8. Der

Stahl läßt sich schweißen, wenn auch etwas schwieriger als das Schmiedeeisen, da er bereits bei niedrigerer Temperatur als jenes schmilzt. Vor dem Schmiedeeisen zeichnet sich der Stahl durch eine größere Härte aus. Kühlt man den Stahl in glühendem Zustande durch Eintauchen in Wasser oder Talg rasch ab, so wird er sehr spröde und so hart, daß er Glas ritzt — Ablöschen des Stahls. Erhitzt man den Stahl hierauf von neuem und läßt ihn alsdann langsam erkalten, so verliert er seine Sprödigkeit wieder und wird sehr elastisch und geschmeidig — Anlassen des Stahls. Da letztere Eigenschaften besonders hervortreten, wenn man den Stahl stark erhitzt hat, so kann man denselben durch Regulierung der Temperatur leicht von jeder beliebigen Härte und Geschmeidigkeit herstellen. Polierte Stahlflächen überziehen sich bei dem Erhitzen mit einer dünnen Oxydschicht, die nach der Dauer und nach der Stärke des Erhitzens eine verschiedene Farbe besitzt — Anlauffarben des Stahls — und daher gleichzeitig einen Anhalt für den Grad der Elastizität des angelassenen Stahls bilden.

Chemisch reines Eisen. In Pulverform erhält man chemisch reines Eisen, wenn man Eisenoxyd oder wasserfreies Eisenchlorür in einem Strome von trockenem Wasserstoff glüht und das Reaktionsprodukt darin vollständig erkalten läßt. Das metallische Eisen hinterbleibt hierbei als ein schwarzgraues Pulver von so feiner Verteilung — wenn dasselbe bei nicht zu starker Hitze reduziert wurde —, daß es pyrophorisch ist; infolgedessen entzündet es sich nach dem Erkalten an der Luft und verbrennt daher leicht zu Eisenoxyd. In kompakteren Massen wird das reine Eisen erhalten, wenn man reinstes Schmiedeeisen (Klavier- oder Blumendraht) mit etwas Eisenoxyd in einem wohlverschlossenen Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Das Eisenoxyd nimmt die kleinen Mengen der Verunreinigungen, welche in dem Schmiedeeisen noch vorhanden sind, auf, und man erhält daher ein Korn von reinem, geschmolzenem Eisen.

Chemisch reines Eisen wird auch erhalten durch Elektrolyse von erwärmter und in Bewegung erhaltener Lösung von reinem Eisenchlorür oder von reinem Ferrosulfat bei Gegenwart von etwas Ammoniumsulfat: elektrolytisches Eisen. Als Anoden dienen hierbei Stäbe aus Schmiedeeisen oder Stahl, als Kathoden dienen Eisenbleche.

Eigenschaften. Das reine Eisen ist ein fast silberweißes, in seinem Äußeren dem Platin ähnliches Metall vom spezif. Gew. 7,84, welches zwar weicher und dehnbarer ist als das Schmiedeeisen, jedoch eine geringere Festigkeit als dieses besitzt. Das reine Eisen schmilzt erst bei den höchsten, durch Glühhitze zu erreichenden Temperaturgraden (nach Carnelley 1804°). Es kristallisiert in Würfeln. An trockener Luft und in luft- und kohlensäurefreiem Wasser erleidet das Eisen keine Veränderung, an feuchter Luft dagegen, besonders in Berührung mit lufthaltigem Wasser, bedeckt es sich sehr bald mit einer braunroten Schicht von Eisenhydroxyd — es rostet. Erhitzt man das

Eisen an der Luft, so überzieht es sich rasch mit einer schwarzen Schicht von Eisenoxyduloxyd, welche bei der Bearbeitung mit dem Hammer sich loslöst — Hammerschlag. Im reinen Sauerstoff verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Wasser über glühendes Eisen geleitet oder wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Es findet dabei eine Zersetzung des Wassers statt, indem der Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet, der Wasserstoff dagegen frei wird.

Das Eisen teilt mit dem Kobalt und dem Nickel die Eigenschaft, von dem Magneten angezogen und in Berührung damit selbst magnetisch zu werden. Das reine Metall, das Schmiedeeisen und das Gußeisen, verlieren den Magnetismus, sobald sie von dem Magneten entfernt werden, der Stahl behält dagegen seine magnetische Kraft längere Zeit.

Verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, auch Essigsäure und viele andere Säuren lösen das Eisen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Eisensalze. Ein Zusatz von wenig Quecksilberchlorid verzögert die Einwirkung, namentlich der Salzsäure. Enthält das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff, so sind dem Wasserstoffgase Kohlenwasserstoffe beigemengt, welche demselben einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch verleihen. Stark verdünnte, kalte Salpetersäure löst das Eisen ohne Gasentwickelung, unter Bildung von Ferronitrat: $Fe(NO^3)^2$, und Ammoniumnitrat. Konzentriertere Salpetersäure löst das Eisen, namentlich in der Wärme, unter Bildung niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs und Erzeugung von Ferrinitrat: $Fe(NO^3)^3$. Taucht man jedoch eine Eisenplatte, die sich in Berührung mit einem Platindrahte befindet, in konzentrierte Salpetersäure ein, so wird das Eisen nach Entfernung des Platindrahtes von der Salpetersäure nicht mehr angegriffen, ebenso besitzt es nicht mehr die Eigenschaft, Kupfer aus seinen Salzlösungen zu fällen — passiver Zustand des Eisens (Keir). Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man das eine Ende eines Eisendrahtes zuvor durch kurzes Erhitzen in der Flamme und allmähliches Erkalten oberflächlich oxydiert, oder wenn diese Oxydation durch ein- oder zweimaliges Eintauchen des Eisendrahtes in konzentrierte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser erzielt wird. Das Passivwerden des Eisens, welches auch durch Chlorsäure, Jodsäure, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen wird, scheint auf der Bildung einer dünnen, schützenden Schicht von Eisenoxyd oder von Eisenoxyduloxyd zu beruhen (Faraday, Beetz, Wiedemann u. a.). Nach Finkelstein verhält sich das passive Eisen elektrochemisch wie Platin. Derselbe betrachtet das gewöhnliche Eisen als eine Legierung von unedlem Ferroeisen und edlem Ferrieisen, von welcher bei dem Passivwerden das erstere gelöst wird, das letztere als schützende Decke zurückbleibt.

Die Halogene verbinden sich leicht mit dem Eisen; auch mit Schwefel geht dasselbe beim Erwärmen leicht Verbindungen ein (s. dort).

Das Eisen wird, wie bereits oben erörtert, jetzt als zwei- und dreiwertiges Element angesehen. Die Verbindungen, in denen dasselbe zweiwertig auftritt, bezeichnet man als Eisenoxydul- oder als Ferroverbindungen, die dagegen, in denen es als dreiwertiges Element fungiert, als Eisenoxyd- oder als Ferriverbindungen.

Die Eisenoxydulsalze haben im wasserfreien Zustande eine weiße Farbe, im wasserhaltigen Zustande oder in konzentrierter Lösung sind sie hellgrün oder blaugrün gefärbt. Diese Lösungen enthalten zweiwertige, blaßgrün gefärbte Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$, indessen ist es wahrscheinlich, daß diese Färbung nur durch die Anwesenheit einer Spur Ferriion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ veranlaßt wird. Die Ferrosalze zeigen in der Zusammensetzung und in der Kristallform große Ähnlichkeit mit denen des Magnesiums und Zinks. An der Luft erleiden die Eisenoxydulsalze allmählich eine teilweise Oxydation unter Bildung gelber, basischer Oxydsalze. Salpetersäure, Chlor und andere oxydierende Agenzien führen die Lösungen der Oxydulsalze durch Vermehrung der positiven Ionenladung (s. S. 129) leicht und vollständig, namentlich beim Erwärmen, in Oxydsalze über. Letztere besitzen eine gelbe oder braune Farbe, obschon die darin enthaltenen Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ fast ungefärbt sind. Die braune Färbung wird bedingt durch die Gegenwart von hydrolytisch abgespaltenem Eisenhydroxyd, welches sich im kolloidalen Zustande in Lösung befindet. Die starke Neigung der Eisenoxydsalze zur hydrolytischen Spaltung wird durch die schwach basischen Eigenschaften, welche die Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ im Gegensatz zu den Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$ besitzen, bedingt. Die wässerigen Lösungen der Ferrisalze zeigen infolgedessen auch stark saure, die der Ferrosalze nur sehr schwach saure Reaktion. Fügt man zu der braun gefärbten Lösung eines Eisenoxydsalzes (z. B. Eisenchlorid) eine Mineralsäure (Schwefel- oder Salpetersäure), so wird ein großer Teil des hydrolytisch gebildeten Eisenhydroxyds wieder in fast ungefärbte Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, bzw. die Ionen von deren Salzen übergeführt; infolgedessen verschwindet die braune Farbe der hydrolytisch gespaltenen Ferrisalze mehr und mehr. Reduktionsmittel, wie Wasserstoff im *statu nascendi*, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure usw., ebenso das Sonnenlicht, verwandeln die Eisenoxydsalze durch Verminderung der elektropositiven Ionenladung wieder in Eisenoxydulsalze.

Erkennung. a) Eisenoxydul- oder Ferrosalze.

Schwefelwasserstoff verursacht in Lösungen anorganischer Eisenoxydulsalze keine Fällung, nur Verbindungen, welche sich von schwachen Säuren ableiten, wie z. B. essigsaures Eisen, werden teilweise in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen: FeS, gefällt. Schwefelammonium dagegen fällt die Lösungen aller Eisenoxydulsalze vollständig in Gestalt von schwarzem, in Schwefelammonium unlöslichem, in Salzsäure löslichem Schwefeleisen: FeS (vgl. S. 200).

Kalium-, Natriumhydroxyd, ebenso Ammoniakflüssigkeit, scheiden aus den Eisenoxydulsalzlösungen weißes, schnell schmutziggrün

und schließlich rotbraun werdendes Eisenhydroxydul: $Fe(OH)^2$, ab. Ammoniaksalze beeinträchtigen die Fällung. *Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat* fällen zunächst weißes Ferrocarbonat: $FeCO^3$, welches sich jedoch an der Luft alsbald schmutziggrün ($Fe^3O^4 + xH^2O$) und schließlich rotbraun [$Fe(OH)^3$] färbt. *Ferrocyankalium* erzeugt in saurer, oxydfreier Eisenoxydulsalzlösung einen weißen Niederschlag, welcher gewöhnlich jedoch sofort eine blaue Farbe annimmt. *Ferricyankalium* gibt mit Eisenoxydulsalzen einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, löslichen Niederschlag von *Turnbulls* Blau: $Fe^5(CN)^{12}$. *Gerbsäurelösung* bewirkt in den Lösungen der *reinen* Eisenoxydulsalze keine Fällung. Enthalten dieselben jedoch eine kleine Menge Eisenoxydsalz, so entsteht eine blauschwarze Färbung von gerbsaurem Eisenoxyd. *Schwefelcyankaliumlösung* und *Salicylsäurelösung* färben die Lösung oxydfreier Eisenoxydulsalze nicht. *Kaliumpermanganatlösung* wird durch dieselben entfärbt.

Die Phosphorsalzperle wird von Eisenoxydulsalzen in der oxydierenden Flamme gelb bis dunkelrot gefärbt, jedoch verliert sich die Färbung wieder beim Erkalten. Eisenoxydsalze zeigen ein gleiches Verhalten.

b) Eisenoxydsalze oder Ferrisalze.

Schwefelwasserstoff reduziert die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel. Die gelbe oder braunrote Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über. *Schwefelammonium* fällt schwarzes, schwefelhaltiges Schwefeleisen: FeS.

Ätzende und *kohlensaure Alkalien* scheiden braunrotes Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, ab. Die Gegenwart von Zucker oder anderen organischen, an Hydroxyl: OH, reichen Verbindungen hindert, vielleicht infolge Bildung von komplexen Ferriionen, diese Ausscheidung. Versetzt man eine kalte Eisenoxydsalzlösung mit *Natriumacetat*, so tritt zunächst infolge der Bildung von elektrolytisch kaum dissoziiertem Eisenoxydacetat eine tiefrote Färbung ein. Erhitzt man diese rote Lösung zum Kochen, so wird alles Eisen als braunes Basisch-Ferriacetat abgeschieden.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau: $Fe^7(CN)^{18}$, welches unlöslich in Salzsäure, löslich, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in Kali- und Natronlauge ist. *Ferricyankalium* veranlaßt nur eine braunrote Färbung. *Schwefelcyankalium* (Rhodankalium) ruft eine tief blutrote Färbung hervor, infolge der Bildung von Schwefelcyaneisen: $Fe(CNS)^3$, bzw. von $Fe(CNS)^3 + 9KCNS + 4H^2O$, Verbindungen, die elektrolytisch kaum dissoziiert werden. *Salicylsäurelösung* ruft eine blauviolette Färbung hervor. *Kaliumpermanganatlösung* wird durch Eisenoxydsalze nicht entfärbt. Gerbsäurelösung

scheidet aus Eisenoxydsalzlösungen blauschwarzes, gerbsaures Eisenoxyd ab.

Quantitative Bestimmung. I. Gewichtsanalytisch.

Das Eisen wird am geeignetsten als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Eisen bereits als Oxyd oder als Oxydsalz in der zu bestimmenden Substanz vorhanden, so löse man dieselbe in Wasser oder in Salzsäure auf und fälle die heiße Lösung, nach genügender Verdünnung, mit Ammoniakflüssigkeit im geringen Überschuß. Sollte dagegen das Eisen als Metall oder als Oxydulsalz zur Bestimmung gelangen, so ist die salzsaure Lösung desselben zuvor durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Erwärmen mit Chlorwasser, Bromwasser oder Kaliumchlorat zu oxydieren und erst dann die Fällung mit Ammoniakflüssigkeit zu bewirken. Der rotbraune Niederschlag von Eisenhydroxyd ist nach dem Absetzen abzufiltrieren, mit heißem Wasser auszuwaschen, alsdann zu trocknen und nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale, anfänglich schwach, schließlich stark im Tiegel zu glühen. Die Berechnung des zurückbleibenden Eisenoxyds auf Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(159,8)}{Fe^2O^3} : \underset{(111,8)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x.$$

Sind Zucker, Weinsäure und andere organische Stoffe zugegen, welche die Fällung des Eisenhydroxyds durch Ammoniak verhindern, so scheide man das Eisen zunächst durch Schwefelammonium als FeS ab, wasche letzteres, gut bedeckt, mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löse es alsdann in Salzsäure, führe das hierdurch erhaltene Eisenchlorür in Eisenoxydsalz über und verfahre, wie oben erörtert ist.

Behufs Trennung des Eisens von Mangan empfiehlt es sich, ersteres als Basisch-Ferriacetat abzuscheiden und dieses dann, nach Wiederholung der Fällung und sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser, entweder direkt durch Glühen in Fe^2O^3 überzuführen, oder besser nochmals in Salzsäure zu lösen und diese Lösung dann mit Ammoniak zu fällen, wie oben angegeben ist. Zu diesem Zwecke neutralisiere man die Eisenoxydsalzlösung annähernd mit Natriumcarbonat, füge Natriumacetat im Überschuß zu, koche einige Zeit, filtriere den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Hierauf löse man ihn nochmals in Salzsäure und wiederhole behufs vollständiger Trennung die gleichen Operationen. Ist das Eisen in der betreffenden Lösung nicht als Ferrisalz enthalten, so ist es zuvor durch Oxydationsmittel (Brom, Kaliumchlorat oder Salpetersäure) hierin überzuführen (s. auch Mangan).

II. Maßanalytisch.

Die maßanalytische Bestimmung des Eisens kann mit Hilfe einer Lösung von Kaliumpermanganat oder unter Anwendung einer Lösung von Zinnchlorür, deren Wirkungswerte bekannt sind, oder unter geeigneter Anwendung von Jodkalium und Natriumthiosulfatlösung leicht ausgeführt werden.

a) Bestimmung durch Kaliumpermanganat (Marguerite). Über die Bereitung der Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), sowie über die Feststellung ihres Wirkungswertes s. unter Kaliumpermanganat. Behufs Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist zunächst das in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz etwa vorhandene Eisenoxydsalz vollständig in Eisenoxydulsalz zu verwandeln. Letzteres geschieht am geeignetsten durch eisenfreies Zink oder eisenfreies Magnesium. Zu diesem Behufe bringe man in die, freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des zu bestimmenden Eisens oder Eisensalzes — Salzsäure

und schließlich rotbraun werdendes Eisenhydroxydul: $Fe(OH)^2$, ab. Ammoniaksalze beeinträchtigen die Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen zunächst weißes Ferrocarbonat: $FeCO^3$, welches sich jedoch an der Luft alsbald schmutziggrün ($Fe^3O^4 + xH^2O$) und schließlich rotbraun [$Fe(OH)^3$] färbt. Ferrocyankalium erzeugt in saurer, oxydfreier Eisenoxydulsalzlösung einen weißen Niederschlag, welcher gewöhnlich jedoch sofort eine blaue Farbe annimmt. Ferricyankalium gibt mit Eisenoxydulsalzen einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, löslichen Niederschlag von Turnbulls Blau: $Fe^5(CN)^{12}$. Gerbsäurelösung bewirkt in den Lösungen der reinen Eisenoxydulsalze keine Fällung. Enthalten dieselben jedoch eine kleine Menge Eisenoxydsalz, so entsteht eine blauschwarze Färbung von gerbsaurem Eisenoxyd. Schwefelcyankaliumlösung und Salicylsäurelösung färben die Lösung oxydfreier Eisenoxydulsalze nicht. Kaliumpermanganatlösung wird durch dieselben entfärbt.

Die Phosphorsalzperle wird von Eisenoxydulsalzen in der oxydierenden Flamme gelb bis dunkelrot gefärbt, jedoch verliert sich die Färbung wieder beim Erkalten. Eisenoxydsalze zeigen ein gleiches Verhalten.

b) Eisenoxydsalze oder Ferrisalze.

Schwefelwasserstoff reduziert die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel. Die gelbe oder braunrote Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über. Schwefelammonium fällt schwarzes, schwefelhaltiges Schwefeleisen: FeS.

Ätzende und kohlensaure Alkalien scheiden braunrotes Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, ab. Die Gegenwart von Zucker oder anderen organischen, an Hydroxyl: OH, reichen Verbindungen hindert, vielleicht infolge Bildung von komplexen Ferriionen, diese Ausscheidung. Versetzt man eine kalte Eisenoxydsalzlösung mit Natriumacetat, so tritt zunächst infolge der Bildung von elektrolytisch kaum dissoziiertem Eisenoxydacetat eine tiefrote Färbung ein. Erhitzt man diese rote Lösung zum Kochen, so wird alles Eisen als braunes Basisch-Ferriacetat abgeschieden.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau: $Fe^7(CN)^{18}$, welches unlöslich in Salzsäure, löslich, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in Kali- und Natronlauge ist. Ferricyankalium veranlaßt nur eine braunrote Färbung. Schwefelcyankalium (Rhodankalium) ruft eine tief blutrote Färbung hervor, infolge der Bildung von Schwefelcyaneisen: $Fe(CNS)^3$, bzw. von $Fe(CNS)^3 + 9KCNS + 4H^2O$, Verbindungen, die elektrolytisch kaum dissoziiert werden. Salicylsäurelösung ruft eine blauviolette Färbung hervor. Kaliumpermanganatlösung wird durch Eisenoxydsalze nicht entfärbt. Gerbsäurelösung

scheidet aus Eisenoxydsalzlösungen blauschwarzes, gerbsaures Eisenoxyd ab.

Quantitative Bestimmung. I. Gewichtsanalytisch.

Das Eisen wird am geeignetsten als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Eisen bereits als Oxyd oder als Oxydsalz in der zu bestimmenden Substanz vorhanden, so löse man dieselbe in Wasser oder in Salzsäure auf und fälle die heiße Lösung, nach genügender Verdünnung, mit Ammoniakflüssigkeit im geringen Überschuß. Sollte dagegen das Eisen als Metall oder als Oxydulsalz zur Bestimmung gelangen, so ist die salzsaure Lösung desselben zuvor durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Erwärmen mit Chlorwasser, Bromwasser, oder Kaliumchlorat zu oxydieren und erst dann die Fällung mit Ammoniakflüssigkeit zu bewirken. Der rotbraune Niederschlag von Eisenhydroxyd ist nach dem Absetzen abzufiltrieren, mit heißem Wasser auszuwaschen, alsdann zu trocknen und nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale, anfänglich schwach, schließlich stark im Tiegel zu glühen. Die Berechnung des zurückbleibenden Eisenoxyds auf Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(159,8)}{Fe^2O^3} : \underset{(111,8)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x.$$

Sind Zucker, Weinsäure und andere organische Stoffe zugegen, welche die Fällung des Eisenhydroxyds durch Ammoniak verhindern, so scheide man das Eisen zunächst durch Schwefelammonium als FeS ab, wasche letzteres, gut bedeckt, mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löse es alsdann in Salzsäure, führe das hierdurch erhaltene Eisenchlorür in Eisenoxydsalz über und verfahre, wie oben erörtert ist.

Behufs Trennung des Eisens von Mangan empfiehlt es sich, ersteres als Basisch-Ferriacetat abzuscheiden und dieses dann, nach Wiederholung der Fällung und sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser, entweder direkt durch Glühen in Fe^2O^3 überzuführen, oder besser nochmals in Salzsäure zu lösen und diese Lösung dann mit Ammoniak zu fällen, wie oben angegeben ist. Zu diesem Zwecke neutralisiere man die Eisenoxydsalzlösung annähernd mit Natriumcarbonat, füge Natriumacetat im Überschuß zu, koche einige Zeit, filtriere den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Hierauf löse man ihn nochmals in Salzsäure und wiederhole behufs vollständiger Trennung die gleichen Operationen. Ist das Eisen in der betreffenden Lösung nicht als Ferrisalz enthalten, so ist es zuvor durch Oxydationsmittel (Brom, Kaliumchlorat oder Salpetersäure) hierin überzuführen (s. auch Mangan).

II. Maßanalytisch.

Die maßanalytische Bestimmung des Eisens kann mit Hilfe einer Lösung von Kaliumpermanganat oder unter Anwendung einer Lösung von Zinnchlorür, deren Wirkungswerte bekannt sind, oder unter geeigneter Anwendung von Jodkalium und Natriumthiosulfatlösung leicht ausgeführt werden.

a) Bestimmung durch Kaliumpermanganat (Marguerite). Über die Bereitung der Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), sowie über die Feststellung ihres Wirkungswertes s. unter Kaliumpermanganat. Behufs Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist zunächst das in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz etwa vorhandene Eisenoxydsalz vollständig in Eisenoxydulsalz zu verwandeln. Letzteres geschieht am geeignetsten durch eisenfreies Zink oder eisenfreies Magnesium. Zu diesem Behufe bringe man in die, freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des zu bestimmenden Eisens oder Eisensalzes — Salzsäure



ist möglichst zu vermeiden, da bei ungenügender Verdünnung dieselbe einen zersetzenden Einfluß auf die Chamäleonlösung ausübt — etwas chemisch reines, eisenfreies, granuliertes oder besser in dünner Stäbchenform befindliches Zink und digeriere damit die Lösung, bis sie farblos geworden ist und bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf weißem Porzellan, beim Zusammenbringen mit einem Tropfen konzentrierter Rhodankaliumlösung, auch nicht die mindeste Rotfärbung mehr erkennen läßt. Hierauf ist die reduzierte Eisenlösung mit möglichst luftfreiem (ausgekochtem und wieder erkaltetem) Wasser zu verdünnen, nach dem Absetzen von dem unveränderten Zink klar abzugießen und letzteres noch wiederholt mit Wasser abzuspülen. Die in einem Becherglase vereinigten Flüssigkeiten, in denen sich jedoch keine Zink-, Magnesium- oder Bleiflittern befinden dürfen, sind schließlich, nach starker Verdünnung mit luftfreiem Wasser, noch mit etwas reiner Schwefelsäure zu versetzen und dann sofort zur Titration zu verwenden. Die Eisenoxydulsalzlösung kann auch bis zu einem bestimmten Volum (etwa zu 500 ccm) aufgefüllt und hiervon nur ein aliquoter Teil (etwa 100 ccm) zur Titration verwendet werden. Von der Chamäleonlösung lasse man aus einer Gay-Lussacschen Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise so viel zufließen, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit schließlich einen bleibenden Stich ins Rosenrote annimmt. Letztere Färbung läßt sich leicht erkennen, wenn man durch die Flüssigkeit hindurch gegen einen weißen Untergrund sieht. Der Wirkungswert der zur Verwendung kommenden Chamäleonlösung ist vor jeder Bestimmung von neuem festzustellen (s. dort).

Soll der Eisengehalt eines Eisenerzes mittels obiger Methode ermittelt werden, so löse man 0,5 bis 1,0 g des höchst fein pulverisierten Minerals durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, in einem Kolben auf, verdampfe alsdann die Lösung, nach Zusatz von etwas reiner konzentrierter Schwefelsäure, im Wasserbade, um die Salzsäure möglichst vollständig zu verjagen, und verfahre dann nach genügender Verdünnung, wie oben erörtert ist.

Die schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das zur Titration verwendete Kaliumpermanganat wird beseitigt, wenn man der mit Wasser verdünnten Eisenlösung vor der Titration 30 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5) zufügt.

Zur Bestimmung des Eisens im Trinkwasser (s. auch S. 170) mittels Kaliumpermanganat dampfe man 10 bis 20 Liter unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein, bringe das eingedampfte Wasser dann in eine Platinschale und verdampfe es unter Zusatz von etwas saurem Kaliumsulfat vollständig zur Trockne. Hierauf schmelze man den Verdampfungsrückstand zur Zerstörung der organischen Substanz, nehme dann die Masse mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf, koche die Lösung zur Entfernung von schwefliger Säure auf und spüle dann die durch Calciumsulfat usw. etwas getrübte Flüssigkeit in einen Erlenmeyerschen Kolben. Nach Reduktion mit eisenfreiem Zink ist dann die Lösung mit frisch eingestellter Kaliumpermanganatlösung (etwa 1:1000), wie oben angegeben, zu titrieren (v. Raumer).

Um kleine Mengen von Eisen in tierischen oder pflanzlichen Materialien quantitativ zu bestimmen, zerstöre man eine gewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjektes mittels Salzsäure und Kaliumchlorat (s. S. 396), filtriere die Lösung durch Asbest, der zuvor durch Erwärmen mit Salzsäure gereinigt ist, und wasche den Rückstand mit Wasser aus. Das Filtrat werde in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Ammoniak alkalisch

gemacht und mit wenig farblosem Schwefelammonium, nötigenfalls nach Zusatz einer kleinen Menge Zinksulfatlösung (um den Niederschlag leichter auswaschbar zu machen), versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages in dem verschlossenen Kolben werde derselbe auf einem kleinen Filter, gut bedeckt, gesammelt und mit Wasser, welches etwas farbloses Schwefelammonium enthält, gut bedeckt, ausgewaschen. Hierauf werde der Niederschlag durch Auftropfen von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nebst dem getrockneten und in der Platinspirale verbrannten Filter, in einer Platinschale, unter Zusatz von etwas saurem Kaliumsulfat, zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand werde schließlich geschmolzen (S.) und zur Bestimmung des Eisens mit Kaliumpermanganat, wie oben für Trinkwasser angegeben ist, verwendet.

In der Schmelze (S.) kann das Eisen annähernd auch kolorimetrisch bestimmt werden (s. S. 170).

Über die maßanalytische Bestimmung des Eisens im Eisenmetall siehe auch *Ferrum pulveratum*.

b) Bestimmung durch Zinnchlorürlösung (Fresenius). Bequemer als die Bestimmungsmethode des Eisens mittels Chamäleonlösung ist in manchen Fällen die, welche auf der Anwendung einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Reduktionswert beruht. Läßt man zu einer kochenden Lösung von Eisenchlorid, welche frei ist von oxydierenden Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure usw., Zinnchlorürlösung zufließen, so wird alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,FeCl^3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl^2} + \underset{\text{Zinnchlorid.}}{SnCl^4}$$

Die Beendigung der Reaktion macht sich durch die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Meist pflegt man einen kleinen Überschuß an Zinnchlorürlösung zuzufügen und denselben nach dem Erkalten der Mischung durch Jodlösung zu ermitteln:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} + 2\,HCl + 2\,J = 2\,HJ + \underset{\text{Zinnchlorid.}}{SnCl^4}$$

Der Überschluß an Zinnchlorürlösung darf jedoch nur sehr gering genommen werden, da die Rücktitration desselben, je nach der Konzentration der Lösung und je nach der Menge der vorhandenen freien Salzsäure, zu abweichenden Resultaten führt.

An Probeflüssigkeiten sind hierzu erforderlich:

1. Eine Lösung von 25 g kristallisierten Zinnchlorürs (ungefähr gewogen) in 100 g offizineller Salzsäure, dieselbe verdünnt auf 1000 ccm.

2. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt. Eine solche Lösung wird bereitet, indem man 10,03 g Blumen- oder Klavierdraht (entsprechend 10,0 g reinen Eisens) in einer mit Trichter bedeckten Kochflasche vorsichtig in Salzsäure löst, die Lösung durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat oxydiert und dieselbe nach dem völligen Verjagen des freien Chlors (durch längeres Erhitzen) auf 1000 ccm verdünnt. An Stelle des Blumen- oder Klavierdrahtes kann man auch 70,1 g (genau gewogen) zerriebenen und zwischen Fließpapier gepreßten Eisenoxydulammoniumsulfats anwenden und letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch Kaliumchlorat oxydieren.

3. Eine Jodlösung, welche in 1000 ccm ungefähr 5 bis 6 g Jod enthält.

Zunächst ermittelt man das Verhältnis zwischen der Zinnchlorürlösung und der Jodlösung, indem man von ersterer aus einer Bürette 5 ccm in ein Becherglas fließen läßt, etwas Stärkelösung zusetzt und alsdann unter fortwährendem Umschwenken des Gemisches aus einer Gay-Lussacschen Bürette so viel Jodlösung zutropft, bis eine dauernde Blaufärbung von ge-

bildeter Jodstärke eintritt. Angenommen, es seien hierzu 20 ccm Jodlösung erforderlich, so entsprächen 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung.

Um den Wirkungswert der Zinnchlorürlösung gegen die ihrem Gehalt nach bekannte Lösung von Eisenchlorid festzustellen, erhitze man in einer Kochflasche 10 ccm der Eisenchloridlösung nach Zusatz von etwas reiner Salzsäure zum Sieden und lasse hierzu die Zinnchlorürlösung langsam, zuletzt tropfenweise aus einer Bürette so lange zufließen, bis die beständig kochende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Hierauf lasse man letztere rasch erkalten, füge etwas verdünnte Stärkelösung zu und lasse dann Jodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung zutropfen. Nach Abzug des durch die Jodlösung ermittelten Überschusses an Zinnchlorürlösung ergibt sich somit direkt das Verhältnis zwischen letzterer und der Eisenlösung, bzw. des darin enthaltenen Eisens. Angenommen, die Eisenchloridlösung habe 70,1 g Eisenoxydulammoniumsulfat (nach vorhergegangener Oxydation), entsprechend 10 g metallischen Eisens im Liter enthalten, so enthielten die zur Normierung der Zinnlösung angewendeten 10 ccm derselben 0,100 g metallischen Eisens. Zur Titration seien 13 ccm Zinnchlorürlösung verwendet, und zur Rücktitration des Überschusses an Zinnlösung 2 ccm Jodlösung erforderlich gewesen. Da 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen, so sind jene zur Rücktitration gebrauchten 2 ccm Jodlösung gleich 0,5 ccm Zinnchlorürlösung, so daß also 13 — 0,5 = 12,5 ccm der verwendeten Zinnchlorürlösung 10 ccm Eisenchloridlösung oder 0,100 g Eisen, welche darin in Lösung sich befanden, entsprechen.

Da sich die Zinnchlorürlösung leicht verändert, so ist ihr Wirkungswert vor dem Gebrauch jedesmal in vorstehender Weise festzustellen. Soll nach diesem Verfahren das Eisen in einem Eisenerz oder einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so hat man zunächst Sorge zu tragen, daß das Eisen vollständig in Gestalt von Oxydsalz in Lösung gebracht werde. Man löse daher eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden, fein pulverisierten Materials in Salzsäure, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat durch Kochen in einem Kölbchen auf, verjage aus der erzielten Lösung das freie Chlor vollständig durch Erwärmen und lasse alsdann zu der kochenden Flüssigkeit von der ihrem Wirkungswert nach normierten Zinnchlorürlösung langsam so viel zufließen, bis eine vollständige Entfärbung eingetreten ist. Der geringe Überschuß an Zinnlösung ist nach dem raschen Erkalten durch Jodlösung zurückzutitrieren und alsdann in Abzug zu bringen.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,58 g eines Eisenerzes gelöst und nach der vollständigen Oxydation alles vorhandenen Eisens 30 ccm Zinnchlorürlösung (12,5 ccm = 0,10 Fe) zufließen lassen. Zur Rücktitration des Überschusses seien 1,5 ccm Jodlösung (4 ccm Jodlösung = 1 ccm Zinnchlorürlösung) erforderlich gewesen. Behufs Berechnung der vorhanden gewesenen Eisenmenge ist zunächst die zur Rücktitration verbrauchte Jodlösung auf Zinnchlorürlösung umzurechnen:

$$4 : 1 = 1,5 : x; \quad x = 0,375 \text{ ccm Zinnlösung.}$$

0,375 ccm Zinnchlorürlösung sind somit als zu viel zugesetzt von den angewendeten 30 ccm in Abzug zu bringen, so daß mithin zur Reduktion des Eisenchlorids nur in Wirklichkeit verbraucht worden sind 30 — 0,375 = 29,625 ccm Zinnchlorürlösung.

Da aber 12,5 ccm Zinnchlorürlösung 0,10 g metallischen Eisens entsprechen, so sind jene 29,625 ccm = 0,237 g metallischen Eisens:

$$12,5 : 0,1 = 29,625 : x; \quad x = 0,237 \text{ g,}$$

Analyse des technisch verwendeten Eisens.

ıerzes enthalten somit 0,237 g Eisen, entsprechend 40,86 Proz.

$$0{,}58 : 0{,}237 = 100 : x; \quad x = 40{,}86.$$

die häufige Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu vermeiden, es sich nach **Mohr**, eine Vorrichtung zu deren Aufbewahrung zu ı, wie sie durch Fig. 66, S. 166, illustriert wird. Damit die zer- Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Zinn- erhindert werde, bedecke man die Lösung mit einer dünnen Schicht cm hoch) Petroleum.

Bestimmung durch Jodkalium und Natriumthiosulfat Soll nach dieser Methode das Eisen in einem Eisenerz oder in nhaltigen Substanz bestimmt werden, so ist das Eisen zunächst .dig als Eisenoxydsalz, wie vorstehend unter b) erörtert ist, ıg zu bringen. Die von freiem Chlor vollständig befreite, nicht dünnte Lösung werde hierauf nach dem Erkalten mit 2 bis 3 g freien Jodkaliums versetzt und das ausgeschiedene Jod, nach ein- n Stehen in einem mit Uhrglas verschlossenen Erlenmeyerschen mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Da 1 ccm letz- ıung 0,00559 g metallischen Eisens entspricht (vgl. *Ferrum pulveratum*, *oxydat. sacchar. sol.*), so ist hieraus die Menge des vorhanden ge- Eisens leicht zu berechnen.

Analyse des technisch verwendeten Eisens.

samtkohlenstoff. Das durch Feilen und Pulvern sehr fein zer- , einer Durchschnittsprobe entsprechende Eisen (2 bis 5 g) wird ıhromat in einem geräumigen Porzellanschiffchen überschichtet und ım sauerstoffstrome in einem Verbrennungsrohre, besser in einem Porzellanrohre, stark geglüht. Die gebildete Kohlensäure wird wie bei der Elementaranalyse (s. II. organischen Teil) in einem Liebigschen Kaliapparate usw. zur Wägung gebracht und aus deren Menge die des Kohlenstoffs berechnet.

Fig. 158.



Nach **Ullgren** wird das fein gepulverte Eisen (2 g) mit überschüssiger (50 ccm) Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung (340 g $CuCl^2 + 2 H^2O$, 214 g NH^4Cl, 1850 ccm H^2O) oder mit Kupfersulfatlösung (20 g in 100 g Wasser) übergossen und nach vollständiger Lösung des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur die gebildete Eisenchlorür-, bezüglich Eisenvitriollösung von dem aus Kupfer und sämtlichem Kohlenstoff bestehenden Rückstande möglichst durch Dekantieren getrennt. Letzterer wird alsdann auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Kupferoxyd gemischt und im Sauerstoffstrome, nach Art der Elementaranalyse, verbrannt (s. oben). Um den Kohlenstoff auf nassem Wege in Kohlensäureanhydrid zu verwandeln, spüle man zunächst den Kupfer-Kohlenstoffniederschlag mit möglichst wenig Wasser in einen Kolben (die ganze Flüssigkeitsmenge betrage nicht mehr als 25 ccm), hierauf mische man 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und nach dem Erkalten 8 g Chromsäureanhydrid zu. Durch Erhitzen wird aller Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid verwandelt, und zwar erhitze man anfänglich schwach, schließlich so stark, daß weiße Dämpfe anfangen aufzusteigen. Der Zersetzungskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung ein recht-

winkelig gebogenes Glasrohr *a*, welches während der Operation geschlossen wird, eingesetzt ist, in dessen anderer Öffnung sich ein Kugelrohr *b*, welches über der Kugel abwärts gebogen ist, befindet (Fig. 159). Das Kugelrohr steht mit einem U-förmigen, mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, gefüllten Glasrohre in Verbindung und dieses mit einem größeren Chlorcalciumrohre. An letzteres schließt sich ein Liebigscher Kaliapparat und an diesen ein Röhrchen mit festem Ätzkali (s. Elementaranalyse, II. organischer Teil). Ist die Kohlensäureentwickelung beendet, so wird nach Öffnung von *a* mittels eines Aspirators trockene, kohlensäurefreie Luft einige Zeit durch den ganzen Apparat gesogen. Aus der Gewichtszunahme der Kaliapparate läßt sich dann die Menge des Kohlenstoffs leicht berechnen.

Graphit oder mechanisch beigemengter Kohlenstoff bleibt zurück beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, gemengt mit Kieselsäure, etwas Eisen und etwas gebunden gewesenem Kohlenstoff. Das Ungelöste werde auf einem Asbestfilter gesammelt, nacheinander mit heißem Wasser, Kalilauge, Alkohol und Äther gewaschen, sodann getrocknet und schließlich darin der Kohlenstoff, wie oben erörtert ist, bestimmt.

Chemisch gebundener Kohlenstoff ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und mechanisch beigemengtem Kohlenstoff.

Silicium. Die Lösung des Eisens (10 g) in Königswasser werde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starker Salzsäure durchfeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand werde hierauf mit Alkalicarbonat geschmolzen und aus der Schmelze die Kieselsäure abgeschieden (s. S. 505). Aus der Menge der Kieselsäure wird die des Siliciums berechnet.

Phosphor. Das Eisen (5 g) werde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure durchfeuchtet, mit Wasser ausgezogen und in der filtrierten Lösung die gebildete Phosphorsäure mit Molybdänlösung bestimmt (vgl. S. 368).

Schwefel. Das Eisen (10 g) werde in verdünnter Salzsäure gelöst und das entwickelte Gas durch zwei mit salzsäurehaltigem Bromwasser gefüllte Liebigsche Kugelapparate oder durch ein mit Glasperlen gefülltes Rohr, dessen Inhalt mit salzsäurehaltigem Bromwasser befeuchtet ist, geleitet. Nach beendeter Gasentwickelung wird Kohlensäureanhydrid durch den ganzen Apparat geleitet und die gebildete Schwefelsäure in dem Bromwasser durch Chlorbaryum bestimmt. Es kann zu dieser Schwefelbestimmung der durch Fig. 112 auf S. 353 illustrierte Apparat Verwendung finden, jedoch ist der Kolben *a* mit einem dreifach durchbohrten Stopfen zu verschließen, in dessen dritte Öffnung ein kleiner Scheidetrichter zur Aufnahme der zur Lösung erforderlichen Salzsäure eingepaßt ist. Das Eisen werde in dem Kolben *a* mit etwas Wasser übergossen und dann die Salzsäure aus dem Scheidetrichter tropfenweise zugefügt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung werde schließlich der Kolben gelinde erwärmt. Der den Kolben *a* und die Waschflasche verbindende Kautschukschlauch ist durch einen Quetschhahn zu verschließen; letzterer ist nach beendeter Gasentwickelung, jedoch auch dann erst, wenn die CO^2-Entwickelung aus dem Kippschen Apparat eingeleitet ist, zu öffnen.

Über die Bestimmung des Mangans s. dort.

Das metallische Eisen findet zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung als Eisenfeile: *Ferrum limatum*, als Eisenpulver: *Ferrum pulveratum*, und als Eisen, welches durch Wasserstoff reduziert worden ist: *Ferrum hydrogenio reductum*.

Eisenfeile.

Syn.: *Ferrum limatum, Limatura ferri, Limatura martis.*

Als Eisenfeile finden gewöhnlich die Feilspäne der Metallarbeit Verwendung. Von größerer Reinheit als jene Feilspäne sind mei die in den Maschinenfabriken abfallenden Eisendrehspäne, welche dah zur Darstellung von Eisensalzen besonders geeignet sind.

Die Prüfung der Eisenfeile erstreckt sich hauptsächlich auf die Au findung der Verunreinigung durch Messing- oder Kupferspäne, sowie durc Sand oder andere gröbere Beimengungen, welche leicht mit bloßem Aug oder mit der Lupe zu erkennen sind.

Nahezu chemisch reines Eisen ist der Blumen- und Klavierdraht 100,3 Tle. Klavierdraht enthalten 100 Tle. reinen Eisens.

Eisenpulver.

Syn.: *Ferrum pulveratum, Ferrum alcoholisatum, Limatura ferri praeparata, Limatura martis praeparata.*

Darstellung. Das Eisenpulver wird fabrikmäßig in Tirol durch Feilen von möglichst reinem Schmiedeeisen und Pulvern der so erhaltenen Eisenfeile in Stahlmörsern bereitet. Das auf diese Weise erzielte Eisenpulver wird auf Windmühlen gebracht, welche die feinsten Anteile desselben in einen mit Querfächern versehenen Schlot hineinblasen. Das feinste, als *Ferrum pulveratum* verwendete Pulver sammelt sich hierbei in dem entferntesten Fache des Schlotes an, die gröberen, in den näher liegenden Fächern abgelagerten Anteile werden in den Mörser zurückgebracht.

In Berga a. Elster wird zur Darstellung von *Ferrum pulveratum* schwedisches oder steiermärkisches Schmiedeeisen zunächst durch Schleifen und späteres Zerstoßen zerkleinert, und schließlich durch engmaschiges Seidengewebe, mit welchem drehbare Trommeln ausgekleidet sind, gesiebt.

Das auf diese Weise mechanisch auf das feinste verteilte Eisen bildet ein schweres, geruch- und geschmackloses, schwach metallglänzendes Pulver von grauer Farbe. Von Wasser wird es infolge anhaftender Luftblasen nur unvollständig benetzt. Derartiges Eisenpulver enthält, außer kleinen Mengen von Mangan und von Kohlenstoff, meist Spuren von Schwefel, zuweilen auch Spuren von Phosphor und Arsen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit eines solchen Präparates gibt sich zunächst durch die gleichmäßig graue Farbe und die feine Verteilung, sowie ferner durch folgende Merkmale zu erkennen:

Übergießt man in einem Kölbchen etwa 1 g des zu prüfenden Eisenpulvers mit der sechs- bis siebenfachen Menge reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl), welche zuvor mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so werde es bis auf eine sehr geringe Menge Kohle (etwa 1 Proz.) leicht gelöst. Das entweichende Wasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch infolge beigemengter Kohlenwasserstoffe, welche dem Kohlenstoffgehalt des Eisens ihre Entstehung verdanken. Das entwickelte Wasserstoffgas sei jedoch möglichst frei von Schwefelwasserstoff, färbe mithin einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, welchen man in das sich entwickelnde Wasserstoffgas einsenkt,

sofort nur schwach bräunlich. Da das Eisenpulver gewöhnlich kleine Mengen von Phosphor enthält, so ist dem daraus entwickelten Wasserstoffgas meist etwas Phosphorwasserstoff beigemengt.

Blei. Ein Teil der durch Lösen des Eisens in Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösung werde nach dem Filtrieren mit dem drei- bis vierfachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es mache sich weder sofort, noch nach längerem Stehen, eine weiße Trübung oder Fällung von Bleisulfat bemerkbar. Ein anderer Teil der sauren Eisenchlorürlösung zeige beim Überschichten mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Zone.

Kupfer, Zink. Ein weiterer Teil dieser Eisenchlorürlösung werde durch Kochen mit Salpetersäure oxydiert und alsdann mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Das Filtrat von dem hierdurch erhaltenen rotbraunen Eisenhydroxydniederschlage zeige weder eine Blaufärbung: Kupfer —, noch werde es auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser irgendwie verändert: Zink und Kupfer.

Zum Nachweis von Arsen bringe man in ein geräumiges Reagenzglas 0,3 g des Eisenpulvers und 0,3 g Kaliumchlorat, übergieße dieses Gemisch mit 5 ccm Salzsäure von 25 Proz. und erwärme gelinde, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, bis zur Entfernung des freien Chlors. Hierauf filtriere man die so erhaltene Eisenchloridlösung durch ein sehr kleines Filter, versetze 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. S. 515) und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Gegenwart von Arsen würde sich durch das Auftreten einer Braunfärbung bemerkbar machen.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes löse man 0,1 bis 0,2 g *Ferrum pulveratum* bei möglichstem Luftabschluß in 20 bis 30 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und titriere die erzielte Ferrosulfatlösung, wie S. 812 angegeben, mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt (bis zur bleibenden Rosafärbung). Der zur Auflösung dienende Kolben werde mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein kurzes Stück Glasrohr eingesetzt ist, auf dem ein 5 cm langes Stück Kautschukschlauch sitzt, welches oben durch ein Stückchen Glasstab verschlossen, seitlich aber mit einem Schlitz versehen ist (Bunsensches Ventil). Diese einfache Vorrichtung gestattet das Entweichen der Luft aus dem Kolben, hindert dagegen den unbeschränkten Zutritt derselben von außen.

Zur jodometrischen Bestimmung des Eisengehaltes löse man 0,1 bis 0,2 g *Ferrum pulveratum* (genau gewogen) in einem Erlenmeyerschen (siehe S. 153), mit einem Uhrglas bedeckten Kolben in 5 bis 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schließlich unter Anwendung von gelinder Wärme, auf, füge der erzielten Lösung Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) bis zur bleibenden Rotfärbung zu und entfärbe die Mischung durch eine Spur Weinsäure oder Zucker. Nach dem Erkalten setze man 1 bis 2 g Jodkalium zu, lasse, gut bedeckt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator (vgl. S. 287). Unter Berücksichtigung nachstehender Gleichungen:

$$10\,FeSO^4 + 2\,KMnO^4 + 8\,H^2SO^4 = 5\,Fe^2(SO^4)^3 + 2\,MnSO^4 + K^2SO^4 + 8\,H^2O$$

$$\underset{(399{,}8\,=\,111{,}8\,Fe)}{Fe^2(SO^4)^3} + 2\,KJ = \underset{(254)}{2\,J} + 2\,FeSO^4 + K^2SO^4$$

$$\underset{(496)}{2\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]} + \underset{(254)}{2\,J} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

entspricht je 1 ccm der zur Titration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung [24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$) zu 1000 ccm] 0,00559 g metallischen Eisens.

ı wird, wie bereits oben erörtert, jetzt als zwei- und
ı lement angesehen. Die Verbindungen, in denen dasselbe
'tritt, bezeichnet man als Eisenoxydul- oder als Ferro-
ug n, die dagegen, in denen es als dreiwertiges Element
ls Eisenoxyd- oder als Ferriverbindungen.
senoxydulsalze haben im wasserfreien Zustande eine weiße
n wasserhaltigen Zustande oder in konzentrierter Lösung sind
in oder blaugrün gefärbt. Diese Lösungen enthalten zwei-
aßgrün gefärbte Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$, indessen ist es wahrschein-
- diese Färbung nur durch die Anwesenheit einer Spur Ferri-
eranlaßt wird. Die Ferrosalze zeigen in der Zusammensetzung
uer Kristallform große Ähnlichkeit mit denen des Magnesiums
ıks. An der Luft erleiden die Eisenoxydulsalze allmählich
reise Oxydation unter Bildung gelber, basischer Oxydsalze.
säure, Chlor und andere oxydierende Agenzien führen die Lö-
der Oxydulsalze durch Vermehrung der positiven Ionenladung
) leicht und vollständig, namentlich beim Erwärmen, in Oxyd-
. Letztere besitzen eine gelbe oder braune Farbe, obschon
nthaltenen Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ fast ungefärbt sind. Die braune
wird bedingt durch die Gegenwart von hydrolytisch abgespal-
enhydroxyd, welches sich im kolloidalen Zustande in Lösung
Die starke Neigung der Eisenoxydsalze zur hydrolytischen
wird durch die schwach basischen Eigenschaften, welche die
Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ im Gegensatz zu den Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$ besitzen, bedingt.
Die wässerigen Lösungen der Ferrisalze zeigen infolgedessen auch stark saure, die der Ferrosalze nur sehr schwach saure Reaktion. Fügt man zu der braun gefärbten Lösung eines Eisenoxydsalzes (z. B. Eisenchlorid) eine Mineralsäure (Schwefel- oder Salpetersäure), so wird ein großer Teil des hydrolytisch gebildeten Eisenhydroxyds wieder in fast ungefärbte Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, bzw. die Ionen von deren Salzen übergeführt; infolgedessen verschwindet die braune Farbe der hydrolytisch gespaltenen Ferrisalze mehr und mehr. Reduktionsmittel, wie Wasserstoff im *statu nascendi*, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure usw., ebenso das Sonnenlicht, verwandeln die Eisenoxydsalze durch Verminderung der elektropositiven Ionenladung wieder in Eisenoxydulsalze.

Erkennung. a) Eisenoxydul- oder Ferrosalze.

Schwefelwasserstoff verursacht in Lösungen anorganischer Eisenoxydulsalze keine Fällung, nur Verbindungen, welche sich von schwachen Säuren ableiten, wie z. B. essigsaures Eisen, werden teilweise in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen: FeS, gefällt. Schwefelammonium dagegen fällt die Lösungen aller Eisenoxydulsalze vollständig in Gestalt von schwarzem, in Schwefelammonium unlöslichem, in Salzsäure löslichem Schwefeleisen: FeS (vgl. S. 200).

Kalium-, Natriumhydroxyd, ebenso Ammoniakflüssigkeit, scheiden aus den Eisenoxydulsalzlösungen weißes, schnell schmutziggrün

und schließlich rotbraun werdendes Eisenhydroxydul: $Fe(OH)^2$, ab. Ammoniaksalze beeinträchtigen die Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat fällen zunächst weißes Ferrocarbonat: $FeCO^3$, welches sich jedoch an der Luft alsbald schmutziggrün ($Fe^3O^4 + xH^2O$) und schließlich rotbraun [$Fe(OH)^3$] färbt. Ferrocyankalium erzeugt in saurer, oxydfreier Eisenoxydulsalzlösung einen weißen Niederschlag, welcher gewöhnlich jedoch sofort eine blaue Farbe annimmt. Ferricyankalium gibt mit Eisenoxydulsalzen einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, löslichen Niederschlag von Turnbulls Blau: $Fe^5(CN)^{12}$. Gerbsäurelösung bewirkt in den Lösungen der reinen Eisenoxydulsalze keine Fällung. Enthalten dieselben jedoch eine kleine Menge Eisenoxydsalz, so entsteht eine blauschwarze Färbung von gerbsaurem Eisenoxyd. Schwefelcyankaliumlösung und Salicylsäurelösung färben die Lösung oxydfreier Eisenoxydulsalze nicht. Kaliumpermanganatlösung wird durch dieselben entfärbt.

Die Phosphorsalzperle wird von Eisenoxydulsalzen in der oxydierenden Flamme gelb bis dunkelrot gefärbt, jedoch verliert sich die Färbung wieder beim Erkalten. Eisenoxydsalze zeigen ein gleiches Verhalten.

b) Eisenoxydsalze oder Ferrisalze.

Schwefelwasserstoff reduziert die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel. Die gelbe oder braunrote Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über. Schwefelammonium fällt schwarzes, schwefelhaltiges Schwefeleisen: FeS.

Ätzende und kohlensaure Alkalien scheiden braunrotes Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, ab. Die Gegenwart von Zucker oder anderen organischen, an Hydroxyl: OH, reichen Verbindungen hindert, vielleicht infolge Bildung von komplexen Ferriionen, diese Ausscheidung. Versetzt man eine kalte Eisenoxydsalzlösung mit Natriumacetat, so tritt zunächst infolge der Bildung von elektrolytisch kaum dissoziiertem Eisenoxydacetat eine tiefrote Färbung ein. Erhitzt man diese rote Lösung zum Kochen, so wird alles Eisen als braunes Basisch-Ferriacetat abgeschieden.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau: $Fe^7(CN)^{18}$, welches unlöslich in Salzsäure, löslich, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in Kali- und Natronlauge ist. Ferricyankalium veranlaßt nur eine braunrote Färbung. Schwefelcyankalium (Rhodankalium) ruft eine tief blutrote Färbung hervor, infolge der Bildung von Schwefelcyaneisen: $Fe(CNS)^3$, bzw. von $Fe(CNS)^3 + 9KCNS + 4H^2O$, Verbindungen, die elektrolytisch kaum dissoziiert werden. Salicylsäurelösung ruft eine blauviolette Färbung hervor. Kaliumpermanganatlösung wird durch Eisenoxydsalze nicht entfärbt. Gerbsäurelösung

isenoxydsalzlösungen blauschwarzes, gerbsaures Eisen-

ntitative Bestimmung. I. Gewichtsanalytisch.

Eisen wird am geeignetsten als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung
Ist das Eisen bereits als Oxyd oder als Oxydsalz in der zu bestim-
ubstanz vorhanden, so löse man dieselbe in Wasser oder in Salz-
und fälle die heiße Lösung, nach genügender Verdünnung, mit
flüssigkeit im geringen Überschuß. Sollte dagegen das Eisen als
er als Oxydulsalz zur Bestimmung gelangen, so ist die salzsaure
sselben zuvor durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Erwärmen
wasser, Bromwasser oder Kaliumchlorat zu oxydieren und erst dann
ung mit Ammoniakflüssigkeit zu bewirken. Der rotbraune Nieder-
on Eisenhydroxyd ist nach dem Absetzen abzufiltrieren, mit heißem
auszuwaschen, alsdann zu trocknen und nach dem Verbrennen des
der Platinspirale, anfänglich schwach, schließlich stark im Tiegel
n. Die Berechnung des zurückbleibenden Eisenoxyds auf Eisen
nach dem Ansatze:

$$\underset{(159,8)}{Fe^2O^3} : \underset{(111,8)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x.$$

d Zucker, Weinsäure und andere organische Stoffe zugegen, welche
ng des Eisenhydroxyds durch Ammoniak verhindern, so scheide man
zunächst durch Schwefelammonium als FeS ab, wasche letzteres,
kt, mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löse es als-
alzsäure, führe das hierdurch erhaltene Eisenchlorür in Eisenoxyd-
und verfahre, wie oben erörtert ist.

ufs Trennung des Eisens von Mangan empfiehlt es sich, ersteres als Basisch-Ferriacetat abzuscheiden und dieses dann, nach Wiederholung der Fällung und sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser, entweder direkt durch Glühen in Fe^2O^3 überzuführen, oder besser nochmals in Salzsäure zu lösen und diese Lösung dann mit Ammoniak zu fällen, wie oben angegeben ist. Zu diesem Zwecke neutralisiere man die Eisenoxydsalzlösung annähernd mit Natriumcarbonat, füge Natriumacetat im Überschuß zu, koche einige Zeit, filtriere den Niederschlag ab und wasche ihn aus. Hierauf löse man ihn nochmals in Salzsäure und wiederhole behufs vollständiger Trennung die gleichen Operationen. Ist das Eisen in der betreffenden Lösung nicht als Ferrisalz enthalten, so ist es zuvor durch Oxydationsmittel (Brom, Kaliumchlorat oder Salpetersäure) hierin überzuführen (s. auch Mangan).

II. Maßanalytisch.

Die maßanalytische Bestimmung des Eisens kann mit Hilfe einer Lösung von Kaliumpermanganat oder unter Anwendung einer Lösung von Zinnchlorür, deren Wirkungswerte bekannt sind, oder unter geeigneter Anwendung von Jodkalium und Natriumthiosulfatlösung leicht ausgeführt werden.

a) Bestimmung durch Kaliumpermanganat (Marguerite). Über die Bereitung der Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), sowie über die Feststellung ihres Wirkungswertes s. unter Kaliumpermanganat. Behufs Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist zunächst das in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz etwa vorhandene Eisenoxydsalz vollständig in Eisenoxydulsalz zu verwandeln. Letzteres geschieht am geeignetsten durch eisenfreies Zink oder eisenfreies Magnesium. Zu diesem Behufe bringe man in die, freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des zu bestimmenden Eisens oder Eisensalzes — Salzsäure

ist möglichst zu vermeiden, da bei ungenügender Verdünnung dieselbe einen zersetzenden Einfluß auf die Chamäleonlösung ausübt — etwas chemisch reines, eisenfreies, granuliertes oder besser in dünner Stäbchenform befindliches Zink und digeriere damit die Lösung, bis sie farblos geworden ist und bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf weißem Porzellan, beim Zusammenbringen mit einem Tropfen konzentrierter Rhodankaliumlösung, auch nicht die mindeste Rotfärbung mehr erkennen läßt. Hierauf ist die reduzierte Eisenlösung mit möglichst luftfreiem (ausgekochtem und wieder erkaltetem) Wasser zu verdünnen, nach dem Absetzen von dem unveränderten Zink klar abzugießen und letzteres noch wiederholt mit Wasser abzuspülen. Die in einem Becherglase vereinigten Flüssigkeiten, in denen sich jedoch keine Zink-, Magnesium- oder Bleiflittern befinden dürfen, sind schließlich, nach starker Verdünnung mit luftfreiem Wasser, noch mit etwas reiner Schwefelsäure zu versetzen und dann sofort zur Titration zu verwenden. Die Eisenoxydulsalzlösung kann auch bis zu einem bestimmten Volum (etwa zu 500 ccm) aufgefüllt und hiervon nur ein aliquoter Teil (etwa 100 ccm) zur Titration verwendet werden. Von der Chamäleonlösung lasse man aus einer Gay-Lussacschen Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise so viel zufließen, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit schließlich einen bleibenden Stich ins Rosenrote annimmt. Letztere Färbung läßt sich leicht erkennen, wenn man durch die Flüssigkeit hindurch gegen einen weißen Untergrund sieht. Der Wirkungswert der zur Verwendung kommenden Chamäleonlösung ist vor jeder Bestimmung von neuem festzustellen (s. dort).

Soll der Eisengehalt eines Eisenerzes mittels obiger Methode ermittelt werden, so löse man 0,5 bis 1,0 g des höchst fein pulverisierten Minerals durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, in einem Kolben auf, verdampfe alsdann die Lösung, nach Zusatz von etwas reiner konzentrierter Schwefelsäure, im Wasserbade, um die Salzsäure möglichst vollständig zu verjagen, und verfahre dann nach genügender Verdünnung, wie oben erörtert ist.

Die schädliche Einwirkung der Salzsäure auf das zur Titration verwendete Kaliumpermanganat wird beseitigt, wenn man der mit Wasser verdünnten Eisenlösung vor der Titration 30 ccm Mangansulfatlösung (1 : 5) zufügt.

Zur Bestimmung des Eisens im Trinkwasser (s. auch S. 170) mittels Kaliumpermanganat dampfe man 10 bis 20 Liter unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein, bringe das eingedampfte Wasser dann in eine Platinschale und verdampfe es unter Zusatz von etwas saurem Kaliumsulfat vollständig zur Trockne. Hierauf schmelze man den Verdampfungsrückstand zur Zerstörung der organischen Substanz, nehme dann die Masse mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf, koche die Lösung zur Entfernung von schwefliger Säure auf und spüle dann die durch Calciumsulfat usw. etwas getrübte Flüssigkeit in einen Erlenmeyerschen Kolben. Nach Reduktion mit eisenfreiem Zink ist dann die Lösung mit frisch eingestellter Kaliumpermanganatlösung (etwa 1:1000), wie oben angegeben, zu titrieren (v. Raumer).

Um kleine Mengen von Eisen in tierischen oder pflanzlichen Materialien quantitativ zu bestimmen, zerstöre man eine gewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjektes mittels Salzsäure und Kaliumchlorat (s. S. 396), filtriere die Lösung durch Asbest, der zuvor durch Erwärmen mit Salzsäure gereinigt ist, und wasche den Rückstand mit Wasser aus. Das Filtrat werde in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Ammoniak alkalisch

gemacht und mit wenig farblosem Schwefelammonium, nötigenfalls nach Zusatz einer kleinen Menge Zinksulfatlösung (um den Niederschlag leichter auswaschbar zu machen), versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages in dem verschlossenen Kolben werde derselbe auf einem kleinen Filter, gut bedeckt, gesammelt und mit Wasser, welches etwas farbloses Schwefelammonium enthält, gut bedeckt, ausgewaschen. Hierauf werde der Niederschlag durch Auftropfen von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nebst dem getrockneten und in der Platinspirale verbrannten Filter, in einer Platinschale, unter Zusatz von etwas saurem Kaliumsulfat, zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand werde schließlich geschmolzen (S.) und zur Bestimmung des Eisens mit Kaliumpermanganat, wie oben für Trinkwasser angegeben ist, verwendet.

In der Schmelze (S.) kann das Eisen annähernd auch kolorimetrisch bestimmt werden (s. S. 170).

Über die maßanalytische Bestimmung des Eisens im Eisenmetall siehe auch *Ferrum pulveratum*.

b) Bestimmung durch Zinnchlorürlösung (Fresenius). Bequemer als die Bestimmungsmethode des Eisens mittels Chamäleonlösung ist in manchen Fällen die, welche auf der Anwendung einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Reduktionswert beruht. Läßt man zu einer kochenden Lösung von Eisenchlorid, welche frei ist von oxydierenden Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure usw., Zinnchlorürlösung zufließen, so wird alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,FeCl^3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl^2} + \underset{\text{Zinnchlorid.}}{SnCl^4}$$

Die Beendigung der Reaktion macht sich durch die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Meist pflegt man einen kleinen Überschuß an Zinnchlorürlösung zuzufügen und denselben nach dem Erkalten der Mischung durch Jodlösung zu ermitteln:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} + 2\,HCl + 2\,J = 2\,HJ + \underset{\text{Zinnchlorid.}}{SnCl^4}$$

Der Überschuß an Zinnchlorürlösung darf jedoch nur sehr gering genommen werden, da die Rücktitration desselben, je nach der Konzentration der Lösung und je nach der Menge der vorhandenen freien Salzsäure, zu abweichenden Resultaten führt.

An Probeflüssigkeiten sind hierzu erforderlich:

1. Eine Lösung von 25 g kristallisierten Zinnchlorürs (ungefähr gewogen) in 100 g offizineller Salzsäure, dieselbe verdünnt auf 1000 ccm.

2. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt. Eine solche Lösung wird bereitet, indem man 10,03 g Blumen- oder Klavierdraht (entsprechend 10,0 g reinen Eisens) in einer mit Trichter bedeckten Kochflasche vorsichtig in Salzsäure löst, die Lösung durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat oxydiert und dieselbe nach dem völligen Verjagen des freien Chlors (durch längeres Erhitzen) auf 1000 ccm verdünnt. An Stelle des Blumen- oder Klavierdrahtes kann man auch 70,1 g (genau gewogen) zerriebenen und zwischen Fließpapier gepreßten Eisenoxydulammoniumsulfats anwenden und letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch Kaliumchlorat oxydieren.

3. Eine Jodlösung, welche in 1000 ccm ungefähr 5 bis 6 g Jod enthält.

Zunächst ermittelt man das Verhältnis zwischen der Zinnchlorürlösung und der Jodlösung, indem man von ersterer aus einer Bürette 5 ccm in ein Becherglas fließen läßt, etwas Stärkelösung zusetzt und alsdann unter fortwährendem Umschwenken des Gemisches aus einer Gay-Lussacschen Bürette so viel Jodlösung zutropft, bis eine dauernde Blaufärbung von ge-

bildeter Jodstärke eintritt. Angenommen, es seien hierzu 20 ccm Jodlösung erforderlich, so entsprächen 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung.

Um den Wirkungswert der Zinnchlorürlösung gegen die ihrem Gehalt nach bekannte Lösung von Eisenchlorid festzustellen, erhitze man in einer Kochflasche 10 ccm der Eisenchloridlösung nach Zusatz von etwas reiner Salzsäure zum Sieden und lasse hierzu die Zinnchlorürlösung langsam, zuletzt tropfenweise aus einer Bürette so lange zufließen, bis die beständig kochende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Hierauf lasse man letztere rasch erkalten, füge etwas verdünnte Stärkelösung zu und lasse dann Jodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung zutropfen. Nach Abzug des durch die Jodlösung ermittelten Überschusses an Zinnchlorürlösung ergibt sich somit direkt das Verhältnis zwischen letzterer und der Eisenlösung, bzw. des darin enthaltenen Eisens. Angenommen, die Eisenchloridlösung habe 70,1 g Eisenoxydulammoniumsulfat (nach vorhergegangener Oxydation), entsprechend 10 g metallischen Eisens im Liter enthalten, so enthielten die zur Normierung der Zinnlösung angewendeten 10 ccm derselben 0,100 g metallischen Eisens. Zur Titration seien 13 ccm Zinnchlorürlösung verwendet, und zur Rücktitration des Überschusses an Zinnlösung 2 ccm Jodlösung erforderlich gewesen. Da 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen, so sind jene zur Rücktitration gebrauchten 2 ccm Jodlösung gleich 0,5 ccm Zinnchlorürlösung, so daß also 13 — 0,5 = 12,5 ccm der verwendeten Zinnchlorürlösung 10 ccm Eisenchloridlösung oder 0,100 g Eisen, welche darin in Lösung sich befanden, entsprechen.

Da sich die Zinnchlorürlösung leicht verändert, so ist ihr Wirkungswert vor dem Gebrauch jedesmal in vorstehender Weise festzustellen. Soll nach diesem Verfahren das Eisen in einem Eisenerz oder einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so hat man zunächst Sorge zu tragen, daß das Eisen vollständig in Gestalt von Oxydsalz in Lösung gebracht werde. Man löse daher eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden, fein pulverisierten Materials in Salzsäure, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat durch Kochen in einem Kölbchen auf, verjage aus der erzielten Lösung das freie Chlor vollständig durch Erwärmen und lasse alsdann zu der kochenden Flüssigkeit von der ihrem Wirkungswert nach normierten Zinnchlorürlösung langsam so viel zufließen, bis eine vollständige Entfärbung eingetreten ist. Der geringe Überschuß an Zinnlösung ist nach dem raschen Erkalten durch Jodlösung zurückzutitrieren und alsdann in Abzug zu bringen.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,58 g eines Eisenerzes gelöst und nach der vollständigen Oxydation alles vorhandenen Eisens 30 ccm Zinnchlorürlösung (12,5 ccm = 0,10 Fe) zufließen lassen. Zur Rücktitration des Überschusses seien 1,5 ccm Jodlösung (4 ccm Jodlösung = 1 ccm Zinnchlorürlösung) erforderlich gewesen. Behufs Berechnung der vorhanden gewesenen Eisenmenge ist zunächst die zur Rücktitration verbrauchte Jodlösung auf Zinnchlorürlösung umzurechnen:

$$4 : 1 = 1{,}5 : x; \quad x = 0{,}375 \text{ ccm Zinnlösung.}$$

0,375 ccm Zinnchlorürlösung sind somit als zu viel zugesetzt von den angewendeten 30 ccm in Abzug zu bringen, so daß mithin zur Reduktion des Eisenchlorids nur in Wirklichkeit verbraucht worden sind 30 — 0,375 = 29,625 ccm Zinnchlorürlösung.

Da aber 12,5 ccm Zinnchlorürlösung 0,10 g metallischen Eisens entsprechen, so sind jene 29,625 ccm = 0,237 g metallischen Eisens:

$$12{,}5 : 0{,}1 = 29{,}625 : x; \quad x = 0{,}237 \text{ g,}$$

0,58 g des Eisenerzes enthalten somit 0,237 g Eisen, entsprechend 40,86 Proz.

$$0,58 : 0,237 = 100 : x; \quad x = 40,86.$$

Um die häufige Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu vermeiden, empfiehlt es sich nach Mohr, eine Vorrichtung zu deren Aufbewahrung zu verwenden, wie sie durch Fig. 66, S. 166, illustriert wird. Damit die zersetzende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Zinnchlorür verhindert werde, bedecke man die Lösung mit einer dünnen Schicht (etwa 1 cm hoch) Petroleum.

c) Bestimmung durch Jodkalium und Natriumthiosulfat (Mohr). Soll nach dieser Methode das Eisen in einem Eisenerz oder in einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so ist das Eisen zunächst vollständig als Eisenoxydsalz, wie vorstehend unter b) erörtert ist, in Lösung zu bringen. Die von freiem Chlor vollständig befreite, nicht zu verdünnte Lösung werde hierauf nach dem Erkalten mit 2 bis 3 g jodsäurefreien Jodkaliums versetzt und das ausgeschiedene Jod, nach einstündigem Stehen in einem mit Uhrglas verschlossenen Erlenmeyerschen Kolben, mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Da 1 ccm letzterer Lösung 0,00559 g metallischen Eisens entspricht (vgl. *Ferrum pulveratum*, *Ferrum oxydat. sacchar. sol.*), so ist hieraus die Menge des vorhanden gewesenen Eisens leicht zu berechnen.

Analyse des technisch verwendeten Eisens.

Gesamtkohlenstoff. Das durch Feilen und Pulvern sehr fein zerkleinerte, einer Durchschnittsprobe entsprechende Eisen (2 bis 5 g) wird mit Bleichromat in einem geräumigen Porzellanschiffchen überschichtet und im Sauerstoffstrome in einem Verbrennungsrohre, besser in einem Porzellanrohre, stark geglüht. Die gebildete Kohlensäure wird wie bei der Elementaranalyse (s. II. organischen Teil) in einem Liebigschen Kaliapparate usw. zur Wägung gebracht und aus deren Menge die des Kohlenstoffs berechnet.

Fig. 158.



Nach Ullgren wird das fein gepulverte Eisen (2 g) mit überschüssiger (50 ccm) Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung (340 g $CuCl^2 + 2H^2O$, 214 g NH^4Cl, 1850 ccm H^2O) oder mit Kupfersulfatlösung (20 g in 100 g Wasser) übergossen und nach vollständiger Lösung des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur die gebildete Eisenchlorür-, bezüglich Eisenvitriollösung von dem aus Kupfer und sämtlichem Kohlenstoff bestehenden Rückstande möglichst durch Dekantieren getrennt. Letzterer wird alsdann auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Kupferoxyd gemischt und im Sauerstoffstrome, nach Art der Elementaranalyse, verbrannt (s. oben). Um den Kohlenstoff auf nassem Wege in Kohlensäureanhydrid zu verwandeln, spüle man zunächst den Kupfer-Kohlenstoffniederschlag mit möglichst wenig Wasser in einen Kolben (die ganze Flüssigkeitsmenge betrage nicht mehr als 25 ccm), hierauf mische man 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und nach dem Erkalten 8 g Chromsäureanhydrid zu. Durch Erhitzen wird aller Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid verwandelt, und zwar erhitze man anfänglich schwach, schließlich so stark, daß weiße Dämpfe anfangen aufzusteigen. Der Zersetzungskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung ein recht-

winkelig gebogenes Glasrohr *a*, welches während der Operation geschlossen wird, eingesetzt ist, in dessen anderer Öffnung sich ein Kugelrohr *b*, welches über der Kugel abwärts gebogen ist, befindet (Fig. 159). Das Kugelrohr steht mit einem U-förmigen, mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, gefüllten Glasrohre in Verbindung und dieses mit einem größeren Chlorcalciumrohre. An letzteres schließt sich ein Liebigscher Kaliapparat und an diesen ein Röhrchen mit festem Ätzkali (s. Elementaranalyse, II. organischer Teil). Ist die Kohlensäureentwickelung beendet, so wird nach Öffnung von *a* mittels eines Aspirators trockene, kohlensäurefreie Luft einige Zeit durch den ganzen Apparat gesogen. Aus der Gewichtszunahme der Kaliapparate läßt sich dann die Menge des Kohlenstoffs leicht berechnen.

Graphit oder mechanisch beigemengter Kohlenstoff bleibt zurück beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, gemengt mit Kieselsäure, etwas Eisen und etwas gebunden gewesenem Kohlenstoff. Das Ungelöste werde auf einem Asbestfilter gesammelt, nacheinander mit heißem Wasser, Kalilauge, Alkohol und Äther gewaschen, sodann getrocknet und schließlich darin der Kohlenstoff, wie oben erörtert ist, bestimmt.

Chemisch gebundener Kohlenstoff ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und mechanisch beigemengtem Kohlenstoff.

Silicium. Die Lösung des Eisens (10 g) in Königswasser werde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit starker Salzsäure durchfeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand werde hierauf mit Alkalicarbonat geschmolzen und aus der Schmelze die Kieselsäure abgeschieden (s. S. 505). Aus der Menge der Kieselsäure wird die des Siliciums berechnet.

Phosphor. Das Eisen (5 g) werde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure durchfeuchtet, mit Wasser ausgezogen und in der filtrierten Lösung die gebildete Phosphorsäure mit Molybdänlösung bestimmt (vgl. S. 368).

Schwefel. Das Eisen (10 g) werde in verdünnter Salzsäure gelöst und das entwickelte Gas durch zwei mit salzsäurehaltigem Bromwasser gefüllte Liebigsche Kugelapparate oder durch ein mit Glasperlen gefülltes Rohr, dessen Inhalt mit salzsäurehaltigem Bromwasser befeuchtet ist, geleitet. Nach beendeter Gasentwickelung wird Kohlensäureanhydrid durch den ganzen Apparat geleitet und die gebildete Schwefelsäure in dem Bromwasser durch Chlorbaryum bestimmt. Es kann zu dieser Schwefelbestimmung der durch Fig. 112 auf S. 353 illustrierte Apparat Verwendung finden, jedoch ist der Kolben *a* mit einem dreifach durchbohrten Stopfen zu verschließen, in dessen dritte Öffnung ein kleiner Scheidetrichter zur Aufnahme der zur Lösung erforderlichen Salzsäure eingepaßt ist. Das Eisen werde in dem Kolben *a* mit etwas Wasser übergossen und dann die Salzsäure aus dem Scheidetrichter tropfenweise zugefügt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung werde schließlich der Kolben gelinde erwärmt. Der den Kolben *a* und die Waschflasche verbindende Kautschukschlauch ist durch einen Quetschhahn zu verschließen; letzterer ist nach beendeter Gasentwickelung, jedoch auch dann erst, wenn die CO^2-Entwickelung aus dem Kippschen Apparat eingeleitet ist, zu öffnen.

Über die Bestimmung des Mangans s. dort.

Das metallische Eisen findet zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung als Eisenfeile: *Ferrum limatum*, als Eisenpulver: *Ferrum pulveratum*, und als Eisen, welches durch Wasserstoff reduziert worden ist: *Ferrum hydrogenio reductum*.

Eisenfeile.

Syn.: *Ferrum limatum, Limatura ferri, Limatura martis.*

Als Eisenfeile finden gewöhnlich die Feilspäne der Metallarbeiter Verwendung. Von größerer Reinheit als jene Feilspäne sind meist die in den Maschinenfabriken abfallenden Eisendrehspäne, welche daher zur Darstellung von Eisensalzen besonders geeignet sind.

Die Prüfung der Eisenfeile erstreckt sich hauptsächlich auf die Auffindung der Verunreinigung durch Messing- oder Kupferspäne, sowie durch Sand oder andere gröbere Beimengungen, welche leicht mit bloßem Auge oder mit der Lupe zu erkennen sind.

Nahezu chemisch reines Eisen ist der Blumen- und Klavierdraht; 100,3 Tle. Klavierdraht enthalten 100 Tle. reinen Eisens.

Eisenpulver.

Syn.: *Ferrum pulveratum, Ferrum alcoholisatum, Limatura ferri praeparata, Limatura martis praeparata.*

Darstellung. Das Eisenpulver wird fabrikmäßig in Tirol durch Feilen von möglichst reinem Schmiedeeisen und Pulvern der so erhaltenen Eisenfeile in Stahlmörsern bereitet. Das auf diese Weise erzielte Eisenpulver wird auf Windmühlen gebracht, welche die feinsten Anteile desselben in einen mit Querfächern versehenen Schlot hineinblasen. Das feinste, als *Ferrum pulveratum* verwendete Pulver sammelt sich hierbei in dem entferntesten Fache des Schlotes an, die gröberen, in den näher liegenden Fächern abgelagerten Anteile werden in den Mörser zurückgebracht.

In Berga a. Elster wird zur Darstellung von *Ferrum pulveratum* schwedisches oder steiermärkisches Schmiedeeisen zunächst durch Schleifen und späteres Zerstoßen zerkleinert, und schließlich durch engmaschiges Seidengewebe, mit welchem drehbare Trommeln ausgekleidet sind, gesiebt.

Das auf diese Weise mechanisch auf das feinste verteilte Eisen bildet ein schweres, geruch- und geschmackloses, schwach metallglänzendes Pulver von grauer Farbe. Von Wasser wird es infolge anhaftender Luftblasen nur unvollständig benetzt. Derartiges Eisenpulver enthält, außer kleinen Mengen von Mangan und von Kohlenstoff, meist Spuren von Schwefel, zuweilen auch Spuren von Phosphor und Arsen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit eines solchen Präparates gibt sich zunächst durch die gleichmäßig graue Farbe und die feine Verteilung, sowie ferner durch folgende Merkmale zu erkennen:

Übergießt man in einem Kölbchen etwa 1 g des zu prüfenden Eisenpulvers mit der sechs- bis siebenfachen Menge reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl), welche zuvor mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so werde es bis auf eine sehr geringe Menge Kohle (etwa 1 Proz.) leicht gelöst. Das entweichende Wasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch infolge beigemengter Kohlenwasserstoffe, welche dem Kohlenstoffgehalt des Eisens ihre Entstehung verdanken. Das entwickelte Wasserstoffgas sei jedoch möglichst frei von Schwefelwasserstoff, färbe mithin einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, welchen man in das sich entwickelnde Wasserstoffgas einsenkt,



sofort nur schwach bräunlich. Da das Eisenpulver gewöhnlich kleine Mengen von Phosphor enthält, so ist dem daraus entwickelten Wasserstoffgas meist etwas Phosphorwasserstoff beigemengt.

Blei. Ein Teil der durch Lösen des Eisens in Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösung werde nach dem Filtrieren mit dem drei- bis vierfachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es mache sich weder sofort, noch nach längerem Stehen, eine weiße Trübung oder Fällung von Bleisulfat bemerkbar. Ein anderer Teil der sauren Eisenchlorürlösung zeige beim Überschichten mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Zone.

Kupfer, Zink. Ein weiterer Teil dieser Eisenchlorürlösung werde durch Kochen mit Salpetersäure oxydiert und alsdann mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Das Filtrat von dem hierdurch erhaltenen rotbraunen Eisenhydroxydniederschlage zeige weder eine Blaufärbung: Kupfer —, noch werde es auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser irgendwie verändert: Zink und Kupfer.

Zum Nachweis von Arsen bringe man in ein geräumiges Reagenzglas 0,3 g des Eisenpulvers und 0,3 g Kaliumchlorat, übergieße dieses Gemisch mit 5 ccm Salzsäure von 25 Proz. und erwärme gelinde, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, bis zur Entfernung des freien Chlors. Hierauf filtriere man die so erhaltene Eisenchloridlösung durch ein sehr kleines Filter, versetze 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. S. 515) und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Gegenwart von Arsen würde sich durch das Auftreten einer Braunfärbung bemerkbar machen.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes löse man 0,1 bis 0,2 g *Ferrum pulveratum* bei möglichstem Luftabschluß in 20 bis 30 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und titriere die erzielte Ferrosulfatlösung, wie S. 812 angegeben, mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt (bis zur bleibenden Rosafärbung). Der zur Auflösung dienende Kolben werde mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein kurzes Stück Glasrohr eingesetzt ist, auf dem ein 5 cm langes Stück Kautschukschlauch sitzt, welches oben durch ein Stückchen Glasstab verschlossen, seitlich aber mit einem Schlitz versehen ist (Bunsensches Ventil). Diese einfache Vorrichtung gestattet das Entweichen der Luft aus dem Kolben, hindert dagegen den unbeschränkten Zutritt derselben von außen.

Zur jodometrischen Bestimmung des Eisengehaltes löse man 0,1 bis 0,2 g *Ferrum pulveratum* (genau gewogen) in einem Erlenmeyerschen (siehe S. 153), mit einem Uhrglas bedeckten Kolben in 5 bis 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schließlich unter Anwendung von gelinder Wärme, auf, füge der erzielten Lösung Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) bis zur bleibenden Rotfärbung zu und entfärbe die Mischung durch eine Spur Weinsäure oder Zucker. Nach dem Erkalten setze man 1 bis 2 g Jodkalium zu, lasse, gut bedeckt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator (vgl. S. 287). Unter Berücksichtigung nachstehender Gleichungen:

$$10\,FeSO^4 + 2\,KMnO^4 + 8\,H^2SO^4 = 5\,Fe^2(SO^4)^3 + 2\,MnSO^4 + K^2SO^4 + 8\,H^2O$$

$$\underset{(399{,}8\,=\,111{,}8\,Fe)}{Fe^2(SO^4)^3} + 2\,KJ = \underset{(254)}{2\,J} + 2\,FeSO^4 + K^2SO^4$$

$$\underset{(496)}{2[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]} + \underset{(254)}{2\,J} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

entspricht je 1 ccm der zur Titration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung [24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$) zu 1000 ccm] 0,00559 g metallischen Eisens.

Die *Pharm. germ., Ed. IV,* welche ein *Ferrum pulveratum* mit einem Minimalgehalt von rund 98 Proz. reinen Eisens verlangt, läßt 1 g desselben zu 100 ccm unter obigen Bedingungen lösen und 10 ccm dieser Lösung (= 0,1 g Eisen), nach Zusatz von 2 g Jodkalium, mit $^{1}/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrieren. Zur Bindung des Jods sollen hierbei wenigstens 17,5 ccm $^{1}/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden; in dem 0,1 g Eisen sollen somit mindestens 17,5 × 0,00559 = 0,0978 g = 97,8 Proz. Fe enthalten sein.

Durch Wasserstoff reduziertes Eisen.

Syn.: *Ferrum hydrogenio reductum, Ferrum reductum.*

Darstellung. Reines Eisenoxyd wird im getrockneten, fein gepulverten Zustande in dünner Schicht in einem Porzellan- oder in einem Schamotterohre erhitzt und darüber ein Strom sorgfältig gereinigten, trockenen Wasserstoffgases geleitet. Das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas ist zu diesem Behufe mittels Hindurchleitens durch mehrere, eine nicht zu verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat enthaltende Waschflaschen zunächst von beigemengtem Schwefel-, Arsen-, Phosphor- und Kohlenwasserstoff zu befreien und alsdann mittels Hindurchleitens durch konzentrierte Schwefelsäure zu trocknen.

Bei 270 bis 280° wirkt das Wasserstoffgas noch nicht reduzierend auf das Eisenoxyd ein, bei 280 bis 300° wird letzteres in Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, verwandelt, welches dann gegen 400° allmählich, schneller bei noch höherer Temperatur, zu Metall reduziert wird. Wird die Reduktion des Eisens bei niedriger Temperatur ausgeführt, so besitzt dasselbe pyrophorische Eigenschaften, d. h. es verglimmt an der Luft zu Oxyd. Gelangt jedoch die Reduktion des Eisenoxyds bei schwacher Rotglut zur Ausführung und läßt man das reduzierte Metall im Wasserstoffstrom erkalten, so verliert dasselbe diese Eigenschaft. Durch allzu starkes Erhitzen verliert das reduzierte Eisen seine feine Verteilung, indem es in einen dichteren Zustand übergeht.

Eigenschaften. Das durch Wasserstoff reduzierte Eisen ist im oxydfreien Zustande ein sehr feines, mattgraues, glanzloses, geruch- und geschmackloses Pulver. Ein Gehalt an Eisenoxyduloxyd verleiht demselben eine mehr oder minder schwarzgraue Farbe. An der Luft erhitzt, verglimmt das reduzierte Eisen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, bezüglich Eisenoxyd: Fe^2O^3, mit noch größerer Leichtigkeit als das gepulverte Eisen.

Prüfung. Das reduzierte Eisen besitze eine graue Farbe; ein schwarzgraues oder schwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. In verdünnter Salzsäure (siehe *Ferrum pulveratum*) löse es sich unter Entwickelung von geruchlosem Wasserstoffgas leicht und nahezu vollständig (bis auf 1 Proz.) auf — ein unangenehmer Geruch weist auf einen Gehalt an Kohlenstoff, bzw. von Eisenpulver hin. Das entwickelte Wasserstoffgas verändere einen mit Bleiacetatlösung befeuchteten Papierstreifen sofort nicht: Schwefel —, ebenso färbe es ein mit Silbernitratlösung (1 : 1) benetztes Papier erst nach einigen Minuten schwach gelb oder bräunlich: Phosphor, Arsen.

Die Prüfung auf Arsen, Blei, Kupfer und Zink ist in gleicher Weise wie die des Eisenpulvers (s. oben) zu bewirken.



Cyankalium. Zur Verfälschung des durch Wasserstoff reduzierten Eisens soll das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Liebigschem Cyankalium (siehe dort) gewonnene, fein verteilte Eisen zuweilen benutzt werden. Ein derartiges Präparat wird sich jedoch in Salzsäure stets unter Abscheidung von Kohle und unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffgases — Kohlenwasserstoffe — lösen und sich schon hierdurch als unvorschriftsmäßig kennzeichnen. Wird man durch diese Erscheinungen zu der Vermutung geführt, daß ein derartiges Präparat vorliegt, so ist eine Prüfung desselben auf Cyankalium nicht zu unterlassen. Zu letzterem Behufe schüttle man einige Gramm des zu prüfenden Eisens mit verdünnter Kalilauge, filtriere, setze zu dem Filtrat etwas Eisenoxydul- und etwas Eisenoxydsalzlösung und säuere die Mischung, nachdem man sie zuvor einige Zeit gelinde erwärmt hat, mit Salzsäure an. Ist Cyankalium vorhanden, so entsteht hierbei eine blaugrüne oder blaue Färbung von gebildetem Berlinerblau und allmählich ein gleich gefärbter Niederschlag (vgl. S. 286).

Der mit heißem Wasser aus 1 bis 2 g *Ferrum reductum* bereitete Auszug verändere Lackmuspapier nicht und hinterlasse beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand: Natriumcarbonat.

Eisenoxyduloxyd. Da in dem reduzierten Eisen des Handels sich stets ein größerer oder geringerer Gehalt an Eisenoxyduloxyd findet — die *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, gestattet 10 Proz. davon —, so ist es erforderlich, die Menge desselben direkt oder indirekt, durch Bestimmung des metallischen Eisens, festzustellen. Es kann dies in nachstehender Weise geschehen:

1. 1 g des zu prüfenden, fein zerriebenen *Ferrum reductum* werde in einer mit Glasstopfen zu verschließenden Flasche mit 100 g Wasser, welches 3 g Brom und 3 g Bromkalium enthält, eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht. Ist das Eisen frei von Eisenoxyduloxyd, so erfolgt eine vollständige Lösung desselben in Gestalt von Eisenbromür: $FeBr^2$; enthält das Eisen dagegen Eisenoxyduloxyd, so bleibt letzteres ungelöst und kann nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser auf einem gewogenen Filter (siehe S. 269) gesammelt und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit verdünntem Alkohol getrocknet und gewogen werden.

2. 1 g des zu prüfenden, fein zerriebenen *Ferrum reductum* werde mit 25 g einer Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,3 in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche übergossen und die Mischung $^1/_2$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, unter zeitweiligem Umschütteln, sich selbst überlassen. Reines reduziertes Eisen löst sich hierbei vollständig auf:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,FeCl^3} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Eisenchlorür,}}{3\,FeCl^2}$$

wogegen das beigemengte Eisenoxyduloxyd ungelöst bleibt und nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, wie oben erörtert, zur Wägung gebracht werden kann.

Das von dem Bromwasser oder von dem Eisenchlorid nicht Gelöste löse sich vollständig in Salzsäure auf — fremde Beimengungen.

Das nach 1. und 2. abgeschiedene, sorgfältig ausgewaschene Eisenoxyduloxyd kann auch auf maßanalytischem Wege bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löse man dasselbe unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure, füge alsdann Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) bis zur bleibenden Rotfärbung zu und entfärbe die Mischung durch eine Spur Weinsäure oder Zucker. Nach dem Erkalten setze man 2 g Jodkalium zu, lasse, gut bedeckt,

eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator. Da jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung 0,00559 g Eisen (siehe S. 819) entspricht und 167,7 Tle. Eisen = 231,7 Tln. Eisenoxyduloxyd sind, so läßt sich letzteres dann leicht berechnen.

Nach der *Pharm. germ., Ed. III*, sollte 1 g des fein zerriebenen *Ferrum reductum* in einem 100 ccm-Kolben mit 50 ccm Wasser und 5 g gepulverten Quecksilberchlorids unter häufigem Umschwenken so lange im Wasserbade erwärmt werden, bis das vorhandene Eisen gelöst, die grauschwarze Farbe somit vollständig verschwunden war. Diese Flüssigkeit sollte nach dem Erkalten alsdann mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und hierauf filtriert werden. 10 ccm der auf diese Weise erzielten, 0,1 g *Ferrum reductum* entsprechenden, filtrierten Eisenchlorürlösung sollten sodann mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit so viel Kaliumpermanganatlösung (5 : 1000) versetzt werden, bis die Flüssigkeit eine bleibende Rotfärbung angenommen hat. Nachdem letztere durch eine Spur Weinsäure oder Zucker wieder beseitigt ist, sollte 1 g Jodkalium zugefügt und das nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator (vgl. S. 287), titriert werden. Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,00559 g metallischen Eisens (s. S. 819).

Rascher als mit Quecksilberchlorid läßt sich der Eisengehalt des *Ferrum hydrogenio reductum* unter Anwendung von Jod ermitteln. Zu letzterer, für die Praxis ausreichend genauen Bestimmungsmethode bringe man etwa 0,3 g (genau gewogen) des sehr fein zerriebenen *Ferrum reductum* in einen 100 ccm-Kolben, füge 5 ccm Wasser und hierauf unter Abkühlen allmählich etwa 1,5 g zerriebenen, nötigenfalls über Ätzkalk getrockneten Jods zu. Das Jod wäge man in einem engen, trockenen Glasrohre ab und ermittele die zugefügte Menge desselben durch Zurückwägen des Gläschens.

Durch das Jod wird nur das in dem *Ferrum reductum* enthaltene metallische Eisen, nicht dagegen das Eisenoxyduloxyd gelöst:

$$\underset{(55,9)}{Fe} + \underset{(254)}{2J} = FeJ^2.$$

Ist das Eisen vollständig gelöst, so füge man noch 1 g Jodkalium zu, spüle das etwa in dem Kolbenhals sitzende Jod mit wenig Wasser in die Eisenlösung, verdünne, nachdem sich alles Jod gelöst hat, mit Wasser zur Marke, schüttele um und lasse die Mischung absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe man alsdann 50 ccm ab und titriere das nicht gebundene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 287) zurück. Ist hierdurch das im Überschuß angewendete Jod ermittelt, so ergibt sich aus der Differenz die Menge Jod, welche durch das vorhanden gewesene Eisen als Eisenjodür gebunden wurde und hieraus endlich nach obiger Gleichung die Menge des Eisens selbst.

Angenommen, es seien 0,3 g *Ferrum reductum* und 1,5 g Jod zu 100 ccm angewendet; zur Rücktitration seien für 50 ccm Flüssigkeit 10,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung 0,0127 g Jod entspricht, so entsprechen die zur Rücktitration verbrauchten 10,3 ccm: 10,3 × 0,0127 = 0,130 81 g Jod. Die Menge des nicht gebundenen Jods würde somit für 100 ccm Flüssigkeit 2 × 0,130 81 = 0,26162 g, die Menge des gebundenen Jods 1,5 — 0,26162 = 1,238 38 g betragen. Nach

obiger Gleichung entsprechen 254 g Jod 55,9 g Eisen; 1,238 38 g Jod werden somit 0,2726 g Eisen entsprechen:

$$254 : 55{,}9 = 1{,}23838 : x; \quad x = 0{,}2726.$$

0,3 g des angewendeten *Ferrum reductum* würden also 0,2726 oder 90,8 Proz. metallisches Eisen und 9,2 Proz. Eisenoxyduloxyd enthalten:

$$0{,}3 : 0{,}2726 = 100 : x; \quad x = 90{,}8.$$

Soll die Menge des Gesamteisens im *Ferrum reductum* ermittelt werden, so verfahre man, wie unter *Ferrum pulveratum* angegeben ist.

Verbindungen des Eisens.

a) Halogenverbindungen.

Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor in zwei Verhältnissen. Diese sind:

$FeCl^2$ *[Fe^2Cl^4]*: Eisenchlorür,
$FeCl^3$ *[Fe^2Cl^6]*: Eisenchlorid.

Eisenchlorür: $FeCl^2$ *[Fe^2Cl^4]*.

Molekulargewicht: 126,9 *[253,8]*. (125,86 *[251,72]* H = 1; 126,8 *[253,6]* O = 16.)

(In 100 Tln., Fe: 44,06, Cl: 55,94.)

(Ferrochlorid.)

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheint das Eisenchlorür schon den ältesten Chemikern bekannt gewesen zu sein. Die Kristallisierbarkeit beobachtete bereits Boyle (17. Jahrh.); rein dargestellt und analysiert ist das kristallisierte Eisenchlorür jedoch zuerst im Jahre 1834 von Bonsdorff.

Darstellung. Das Eisenchlorür wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen oder durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitztes, wasserfreies Eisenchlorid (Wöhler, Liebig).

Dampft man eine neutrale, wässerige Eisenchlorürlösung (s. unten) rasch zur Trockne ein, mischt den Rückstand mit dem gleichen Volum Salmiak und füllt damit einen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt, so entweicht beim direkten Erhitzen über freiem Feuer zunächst Wasser. Allmählich resultiert dann eine geschmolzene braune Masse, welche bei höherer Temperatur allen Salmiak abgibt und schließlich reines, geschmolzenes Eisenchlorür zurückläßt. Letzteres erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-kristallinischen Masse.

Eigenschaften. Wasserfrei bildet das Eisenchlorür eine weiße, bei Rotglut schmelzende und bei noch höherer Temperatur in sechsseitigen, talkartig sich anfühlenden Blättchen sublimierende Masse. In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Eisenchlorürs beträgt 2,528. Bei Aufbewahrung an der Luft zerfließt dasselbe und erleidet gleichzeitig eine teilweise Oxydation. Bei Gelbglut (etwa 1100° C) wurde das spezische Gewicht des Eisenchlorürdampfes von V. Meyer zu 6,38 bis 6,67, bei 1300 bis

1400° C von Nilson und Pettersson zu 4,34 ermittelt; der Formel $FeCl^2$ entspricht 4,39, der Formel Fe^2Cl^4 8,78. Auch unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel fand Schmujlow nach der Siedepunktsmethode für die Molekulargröße des Eisenchlorürs Werte, die mit der Formel $FeCl^2$ im Einklang stehen, so daß die Molekulargröße dieser Verbindung, je nach den Versuchsbedingungen, der Formel Fe^2Cl^4 und $FeCl^2$ entspricht. Das wasserfreie Eisenchlorür absorbiert begierig Ammoniak und schwillt hierdurch zu einem weißen Pulver: $FeCl^2 + 6NH^3$, auf.

Dampft man eine Lösung des wasserfreien Salzes in Wasser, oder eine Lösung von Eisen in Salzsäure, welche beide die Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl' enthalten, bei möglichstem Abschluß der Luft ein, so scheiden sich beim Erkalten der gesättigten Lösung hellgrüne, durchsichtige, an der Luft zerfließende, monokline Kristalle von der Formel $FeCl^2 + 4H^2O$ ab (Bonsdorff). Unter besonderen Bedingungen scheint das Eisenchlorür auch mit 6 Mol. H^2O zu kristallisieren. Sowohl die wässerige Lösung des Eisenchlorürs, als auch das kristallisierte Salz, erleiden an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff leicht eine Veränderung, unter Bildung basischen Ferrisalzes (s. S. 825).

Mit Chlorkalium und Chlorammonium, sowie mit anderen Chloriden bildet das Eisenchlorür blaugrün gefärbte Doppelsalze: $FeCl^2 + 2KCl + 2H^2O$; $FeCl^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O$.

Das Eisenchlorür findet eine arzneiliche Anwendung als wasserhaltiges Salz — *Ferrum chloratum siccum* — und als wässerige Lösung — *Liquor ferri chlorati.*

Offizinelles Eisenchlorür *(Pharm. Germ., Ed. I).*

Syn.: *Ferrum chloratum, Ferrum chloratum siccum, Ferrum chloratum oxydulatum, Ferrum muriaticum.*

Darstellung. In einem geräumigen Kolben gieße man 520 Tle. reiner offizineller Salzsäure (von 25 Proz. HCl) und setze nach und nach 110 Tle. zerkleinerten Eisens — Eisendrehspäne, Eisenfeile, schmiedeeiserne Nägel usw. — zu. Hat die Entwickelung von Wasserstoff in der Kälte nachgelassen, so erwärme man den Kolben noch einige Zeit im Wasserbade, bis sich keine Einwirkung der Säure auf das Eisen mehr bemerkbar macht:

Fe	+	2 HCl	=	$FeCl^2$	+	2 H
Eisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Wasserstoff.
(55,9)		(73 = 292 von 25 Proz.)		(126,9)		

Die auf diese Weise gewonnene blaßgrüne Lösung ist hierauf durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter möglichst schnell in eine Porzellanschale zu filtrieren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit etwas Wasser abzuspülen und die gesamte Lösung auf freiem Feuer oder auf einem Drahtnetz zunächst schnell bis zur Salzhaut einzudampfen. Hierauf füge man noch 1 bis 2 Tle. reiner Salzsäure zu und setze sodann das Eindampfen unter stetem Umrühren so lange fort, bis die zurückbleibende Salzmasse die Konsistenz eines dicken Breies angenommen hat und eine herausgenommene Probe derselben beim Aufstreichen auf eine kalte Glas- oder Porzellanplatte

alsbald zu einer harten Masse erstarrt. Ist dieser Punkt erreicht, so lasse man die Masse gut bedeckt nahezu erkalten, löse sie von der Schale los, zerstoße sie in kleinere Stücke und bringe sie in gut verschließbare, vollkommen trockene Gefäße.

Da nach obiger Gleichung 55,9 Tle. Eisen 126,9 Tle. wasserfreies Eisenchlorür liefern, so müßten die angewendeten 110 Tle. Eisen der Theorie nach 249,7 Tle. wasserfreien Salzes liefern, entsprechend 312,1 Tln. eines Präparates von 20 Proz. Wassergehalt:

$$55{,}9 : 126{,}9 = 110 : x; \quad x = 249{,}7,$$
$$80 : 100 = 249{,}7 : x; \quad x = 312{,}1.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger, weil die nach obiger Vorschrift anzuwendende Salzsäuremenge nicht alles Eisen zu lösen vermag. Ein kleiner Überschuß an Eisen ist jedoch behufs Erzielung eines reinen, oxydfreien Präparates erforderlich.

Das *Ferrum chloratum siccum* werde in gut verschlossenen, engen Flaschen, möglichst im Sonnenlicht, aufbewahrt.

Eigenschaften. Das auf obige Weise gewonnene Eisenchlorür ist ein blaßgrünliches, kristallinisches Pulver, welches etwa 80 Proz. wasserfreien Eisenchlorürs und 20 Proz. Wasser enthält. In Wasser und Alkohol ist das offizinelle Eisenchlorür leicht löslich. Diese Lösungen sind jedoch durch etwas Eisenoxychlorid, welches auch in dem frisch bereiteten Präparate stets in kleinerer oder größerer Menge enthalten ist, getrübt. Ein Zusatz von Salzsäure klärt die Lösungen. In Äther ist das Eisenchlorür unlöslich. An feuchter Luft geht das Eisenchlorür allmählich in braunes, in Wasser fast unlösliches Eisenoxychlorid über:

$$6\,FeCl^2 + 3\,O + 3\,H^2O = [4\,FeCl^3 + 2\,Fe(OH)^3].$$

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates kennzeichnet sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene Löslichkeit in gleichviel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind. Die so erhaltene Lösung sei von grüner Farbe und zeige nach der Verdünnung mit einer gleichen Menge Wasser das unter *Liquor ferri chlorati* angegebene Verhalten.

Liquor ferri chlorati.

Syn.: *Ferrum chloratum solutum, Liquor ferri muriatici oxydulati,* flüssiges Eisenchlorür, flüssiges Ferrochlorid.

Darstellung. Die aus 110 Tln. Eisen und 520 Tln. reiner offizineller Salzsäure (25 Proz. HCl), wie oben erörtert, bereitete Eisenchlorürlösung werde durch ein Filter, welches mit einem Teile offizineller Salzsäure durchfeuchtet ist, filtriert und alsdann mit so viel Wasser versetzt, daß das Gewicht der Gesamtflüssigkeit 1000 Tle. beträgt.

Eigenschaften. Die nach der *Pharm. germ., Ed. I,* offizinelle Eisenchlorürlösung ist im frisch bereiteten Zustande eine blaßgrüne, schwach sauer reagierende Flüssigkeit, deren Farbe bei längerer Aufbewahrung infolge einer Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxychlorid (vgl. oben) in Grün übergeht. Die offizinelle Eisenchlorürlösung enthält nahezu 10 Proz. Eisen oder 22,7 Proz. wasserfreien Eisenchlorürs, entsprechend einem spezifischen Gewichte von 1,226 bis 1,230. Die Aufbewahrung der Eisenchlorürlösung geschieht am geeignetsten in kleinen, wohl verschlossenen Gefäßen, welche man der reduzierenden Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, um auf diese Weise das Eisenchlorür vor Oxydation zu schützen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der offizinellen Eisenchlorürlösung ergibt sich zunächst durch die blaugrüne oder grüne — nicht gelbgrüne — Farbe und durch das richtige spezifische Gewicht derselben.

Durch Vermischen mit der dreifachen Menge Alkohol erleide die Eisenchlorürlösung keine Trübung: basisches Salz, sowie andere in Alkohol unlösliche Salze.

Mit dem zwei- bis dreifachen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwasser gemischt, erleide der *Liquor ferri chlorati* nur eine sehr geringe weißliche Trübung infolge einer Ausscheidung von Schwefel. Ein größerer Gehalt an Eisenchlorid würde sich durch eine starke Ausscheidung von Schwefel zu erkennen geben, ein Gehalt an Kupfer oder Blei durch eine Braunfärbung der Mischung.

Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse in der im Verhältnis von 1:10 verdünnten Eisenlösung, selbst bei längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz.

Kupfer, Zink. 1 bis 2 g des *Liquor ferri chlorati* werden mit Salpetersäure oxydiert und alsdann mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß versetzt. Die von dem Eisenhydroxydniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit sei farblos und erleide durch Schwefelammoniumzusatz keine Veränderung. Auch durch einen geringen Zusatz von Natriumphosphat werde jenes stark ammoniakalische Filtrat, selbst bei längerem Stehen, nicht getrübt: Calcium-, Magnesiumverbindungen.

Tinctura ferri chlorati. Unter diesem Namen ist eine alkoholische Eisenchlorürlösung im Gebrauche. Dieselbe wird bereitet durch Auflösen von 25 Tln. frisch bereiteten Eisenchlorürs in 225 Tln. Weingeist, dem 1 Tl. offizinelle Salzsäure zugefügt ist. Nach der Filtration werde die klare Lösung in wohl verschlossenen Gefäßen im Sonnenlicht aufbewahrt.

Eisenchlorid: $FeCl^3$ *[$Fe^2 Cl^6$]*.

Molekulargewicht: 162,4 *[324,8]*. (161,04 *[322,08]* H = 1; 162,25 *[324,5]* O = 16.)

(In 100 Tln., Fe: 34,45, Cl: 65,55.)

(Ferrichlorid.)

Geschichtliches. Das Eisenchlorid scheint schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. Später lehrte es Glauber, 1648, gemischt mit Eisenchlorür, als *Oleum martis* oder *Oleum martis per deliquium*, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen der hierbei erzielten Lösung, bereiten. In den arzneilichen Gebrauch gelangte die Eisenchloridlösung erst, nachdem dieselbe 1853 durch Pravaz empfohlen war.

a) Wasserfreies Eisenchlorid, *Ferrum sesquichloratum sublimatum*, *Flores ferri*, Eisenblumen, Eisensublimat.

Das wasserfreie Eisenchlorid, welches sich bisweilen in Kratern von Vulkanen in geringer Menge findet, wird erhalten durch Überleiten von Chlor über mäßig erhitztes Eisen oder über wasserfreies Eisenchlorür. Auch durch Abdampfen der wässerigen Eisenchloridlösung zur Trockne und gelindes Glühen des trockenen Rückstandes in



einem lose verschlossenen Kolben oder in einer Retorte läßt sich das wasserfreie Eisenchlorid in Gestalt von sublimierten Blättchen gewinnen.

Zur Darstellung des wasserfreien Eisenchlorids erhitze man Eisendraht in einem mit tubulierter Vorlage versehenen, schwer schmelzbaren Glasrohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte bis nahe zum Glühen und leite einen langsamen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das Eisen vereinigt sich unter lebhaftem Erglühen mit dem Chlor zu Eisenchlorid, welches sich an den kälteren Teilen des Apparates oder in der Vorlage in Blättchen absetzt (Döbereiner).

Eigenschaften. Das wasserfreie Eisenchlorid bildet metallglänzende, in den Regenbogenfarben spielende, hexagonale Blättchen, welche sich schon etwas über 100° verflüchtigen und unzersetzt sublimieren. An feuchter Luft zerfließen die Kristalle zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche ehemals als *Oleum martis per deliquium* bezeichnet wurde. Auch in Alkohol und Äther ist das wasserfreie Eisenchlorid löslich, jedoch wird es leicht durch Äther, besonders im Lichte oder in der Wärme, zu Chlorür reduziert (siehe *Tinct. ferri chlorati aeth.*).

Das spezifische Gewicht des Eisenchloriddampfes entspricht bei 320 bis 440° C der Formel Fe^2Cl^6 (11,39); bei höherer Temperatur erleidet das Eisenchlorid eine Zersetzung in Eisenchlorür und Chlor, zum Teil vielleicht auch eine Dissoziation zu zwei Molekülen $FeCl^3$; bei 750° C beträgt daher das spezifische Gewicht nach V. Meyer nur noch 5,39 bis 5,53 ($FeCl^3$ = 5,69). Durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung ätherischer und alkoholischer Lösungen wurde die Molekularformel des Eisenchlorids als $FeCl^3$ gefunden (P. Th. Müller). Die Molekulargröße des Eisenchlorids entspricht somit, je nach den Versuchsbedingungen, der Formel $FeCl^3$ und Fe^2Cl^6.

Wird das wasserfreie Eisenchlorid bei Luftzutritt erhitzt, so erleidet es eine Zersetzung, indem Eisenoxyd und Chlor gebildet werden. Bei dem Erhitzen in einer feuchten Atmosphäre oder im Wasserdampfstrome treten als Zersetzungsprodukte Eisenoxyd und Chlorwasserstoff auf. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich, ohne sein Äußeres zu ändern: $FeCl^3 + 4NH^3$ (H. Rose), $FeCl^3 + 6NH^3$ (Miller).

b) Kristallisiertes Eisenchlorid: $FeCl^3 + 6H^2O$ *[$Fe^2Cl^6 + 12H^2O$].*

Molekulargewicht: 270,4 *[540,8]*. (268,32 *[536,64]* H = 1; 270,35 *[540,7]* O = 16.)

(In 100 Tln., Fe: 20,67, Cl: 39,34, H^2O: 39,99 oder $FeCl^3$: 60,01; H^2O: 39,99.)

Syn.: *Ferrum sesquichloratum crystallisatum, Ferrum perchloratum crystallisatum, Ferrum muriaticum oxydatum crystallisatum.*

Darstellung. Das mit 6 Mol. Wasser kristallisierte Eisenchlorid: $FeCl^3 + 6H^2O$, wird erhalten:

1. Wenn man 100 Tle. wasserfreien Salzes (*Ferrum sesquichloratum sublimatum*) in 66,7 Tln. Wasser löst; die zunächst hierbei entstehende sirupdicke Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen kristallinischen Masse.

2. Wenn man 90 Tle. der offizinellen, 29 Proz. $FeCl^3$ enthaltenden Eisenchloridlösung (siehe unten) nach Zusatz von 5 Tln. reiner Salzsäure im Wasserbade auf 45 Tle. eindampft, und die Flüssigkeit alsdann wohl bedeckt längere Zeit an einen kalten, trockenen Ort stellt.

Eigenschaften. Das kristallisierte Eisenchlorid bildet gelbe, strahlig- oder warzig-kristallinische, undurchsichtige Massen, welche nur einen sehr schwachen Geruch nach Salzsäure besitzen. In Wasser, Alkohol und Äther-Alkohol ist dasselbe löslich. Die Lösung des Eisenchlorids in absolutem Alkohol (1 : 10) besitzt eine dunklere Färbung als die wässerige Lösung gleicher Konzentration, da erstere das tief braunrot gefärbte Eisenchlorid im nicht ionisierten, die letztere im ionisierten: $Fe^{'''}$, Cl', Cl', Cl' und zum Teil im hydrolytisch gespaltenen Zustande (siehe unten) enthält. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Das Salz schmilzt bei 35,5°.

Dampft man die Eisenchloridlösung weiter ein, als oben angegeben, so resultiert je nach der Konzentration derselben ein Salz mit 2,5 oder 3 Mol. Kristallwasser: $FeCl^3 + 2{,}5 H^2O$ oder $FeCl^3 + 3 H^2O$. Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Aufbewahrung des normalen Salzes: $FeCl^3 + 6 H^2O$, über Schwefelsäure.

Erhitzt man das kristallisierte, wasserhaltige Eisenchlorid, so erleidet dasselbe eine teilweise Zersetzung, indem zunächst Wasser und Salzsäure entweichen und schließlich wasserfreies Eisenchlorid unter Zurücklassung von Eisenoxyd sublimiert.

Prüfung. Sowohl die Prüfung des wasserfreien Eisenchlorids, als auch die des kristallisierten Eisenchlorids ist nach dem Auflösen in 3, bezüglich in 2 Tln. Wasser in gleicher Weise auszuführen, wie die des *Liquor ferri sesquichlorati* (s. unten). Beide Präparate sollen kaum einen Geruch nach Salzsäure besitzen und in Wasser, Alkohol und Äther-Alkohol sich vollständig lösen.

c) *Liquor ferri sesquichlorati.*

Syn.: *Ferrum sesquichloratum solutum, Liquor ferri muriatici oxydati,* flüssiges Eisenchlorid.

Darstellung. 1. 100 Tle. Eisendrehspäne werden in einem geräumigen Kolben mit 500 Tln. reiner Salzsäure vom spezif. Gew. 1,124 übergossen. Findet in der Kälte keine Einwirkung mehr statt, so wird der Kolben noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, bis sich auch hier keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl^2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H^2}$$

Die auf diese Weise erhaltene Eisenchlorürlösung ist durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter zu filtrieren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit Wasser nachzuspülen und die gesamte Flüssigkeit auf 1200 Tle. mit Wasser zu verdünnen. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 60 bis 70° erwärmt und alsdann in dieselbe ein langsamer Strom von gewaschenem Chlorgase eingeleitet. Anstatt die Eisenchlorürlösung in einem Kolben im Wasserbade zu erwärmen, kann man



dieselbe bei größeren Quantitäten auch in mehrere, miteinander verbundene, Woulffsche Flaschen gießen und letztere in einem geeigneten Gefäß mit heißem Wasser umgeben, um auf diese Weise die Eisenlösung auf eine Temperatur von 60 bis 70° zu bringen (s. S. 240). Das Einleiten von Chlorgas ist so lange fortzusetzen, bis eine herausgenommene, mit Wasser stark verdünnte Probe auf Zusatz einer frisch bereiteten Auflösung von rotem Blutlaugensalz sofort keine Blaufärbung mehr zeigt, bezüglich Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt. Ist schließlich alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt:

$$FeCl^2 + Cl = FeCl^3,$$

so gießt man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und dampft dieselbe im Wasserbade bis auf 900 Tle. ein, um sie alsdann nach dem Erkalten bis zum spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 mit Wasser zu verdünnen.

Da aus 1 At. Eisen (55,9 Gew.-Tln.) ein Molekül wasserfreies Eisenchlorid (162,4 Gew.-Tle.) erzeugt wird, so müßten die angewendeten 100 Tle. Eisen der Theorie nach 290,5 Tle. wasserfreien Eisenchlorids: $FeCl^3$, entsprechend 1001,7 Tln. einer Lösung von 29 Proz. liefern:

$$55{,}9 : 162{,}4 = 100 : x; \quad x = 290{,}5$$
$$29 : 100 = 290{,}5 : x; \quad x = 1001{,}7.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas niedriger ausfallen, da nach obiger Vorschrift von den angewendeten 100 Tln. Eisen stets ein Teil ungelöst bleibt; zur vollständigen Lösung würden 521,5 Tle. Salzsäure von 25 Proz. erforderlich sein.

2. Die aus 100 Tln. Eisendrehspänen in der oben beschriebenen Weise bereitete Eisenchlorürlösung werde in einem Kolben mit 261 Tln. reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl) versetzt und die Mischung im Wasserbade erwärmt. Diese Mischung gieße man alsdann unter Umrühren in einem dünnen Strahle in 150 Tle. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), welche im Wasserbade in einer tarierten Porzellanschale erhitzt ist. Die Oxydation tritt hierbei sofort ein unter lebhafter Entwickelung rotbrauner Dämpfe von NO^2, gebildet aus NO durch den Luftsauerstoff,

$$\underset{\substack{3\,Fe = 167{,}7 \\ (100)}}{3\,FeCl^2} + \underset{\substack{109{,}5 = 438 \text{ v. } 25 \text{ Proz.} \\ (261{,}2)}}{3\,HCl} + \underset{\substack{63 = 252 \text{ v. } 25 \text{ Proz.} \\ (150{,}2)}}{HNO^3} = 3\,FeCl^3 + 2\,H^2O + NO$$

Ist alle Eisenchlorürlösung zugefügt, so dampfe man die Mischung im Wasserbade auf 480 Tle. ein (nicht weiter!) und prüfe je eine Probe auf Eisenchlorür (s. Darstellung 1) und auf Salpetersäure. Zum Nachweis der Salpetersäure verdünne man etwa 0,5 ccm mit dem gleichen Volum Wasser und prüfe, wie S. 832 angegeben ist.

Sollte die eingedampfte Eisenlösung wider Erwarten noch Eisenchlorür enthalten, so verdünne man dieselbe mit Wasser, füge etwas Chlorwasser zu und verdampfe abermals auf 480 Tle. Zur Entfernung der Salpetersäure ist die Eisenlösung mit Wasser zu verdünnen und nötigenfalls wiederholt auf 480 Tle. einzudampfen. Schließlich ist der Rückstand mit Wasser aufzunehmen und bis zum spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 zu verdünnen. 100 Tle. angewendetes Eisen werden der Theorie nach, wie oben erörtert ist, ebenfalls 290,5 Tle. wasserfreien Eisenchlorids: $FeCl^3$, entsprechend 1001,7 Tln. einer Lösung von 29 Proz., liefern.

In praxi beträgt die Ausbeute auch nach dieser Methode aus den oben erörterten Gründen etwas weniger.

Sollte der Gehalt an Eisenoxychlorid des nach Methode 1. und 2. dargestellten *Liquor ferri sesquichlorati* den Anforderungen der *Pharm. germ.*,

Ed. IV [0,4 bis 0,5 $Fe(OH)^3$], nicht entsprechen, so ist entweder etwas Salzsäure (bei zu hohem Gehalt) zuzusetzen, oder die Flüssigkeit noch etwas einzudampfen (bei zu geringem Gehalt). Freie Salzsäure läßt sich in letzterem Falle auch durch Zusatz einer geringen Menge frisch gefällten, gut ausgewaschenen Eisenhydroxyds beseitigen.

3. Die *Pharm. germ., Ed. IV,* läßt einen *Liquor ferri sesquichlorati* anwenden, welcher, wie bereits erwähnt ist, eine gewisse Menge von Eisenoxychlorid enthält. Zur Darstellung desselben wird Eisen in Form von Drehspänen, Draht oder Nägeln mit dem Vierfachen[1]) seines Gewichts reiner Salzsäure von 25 Proz. in einem geräumigen Kolben übergossen und unter Vermeidung eines Verlustes so lange gelinde erwärmt, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die erzielte Eisenchlorürlösung wird alsdann noch warm durch ein gewogenes Filter filtriert, das Ungelöste mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Für je 100 Tle. gelösten Eisens füge man der Eisenchlorürlösung hierauf 260 Tle. Salzsäure von 25 Proz. und 135 Tle. Salpetersäure von 25 Proz. zu und erhitze die Mischung in einem mit Trichter bedeckten Kolben, der etwa zur Hälfte oder mehr (bis zu $^2/_3$) davon gefüllt ist, so lange im Wasserbade, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Wasser stark verdünnt, frisch bereitete Kaliumferricyanidlösung sofort nicht mehr blau färbt. Die Flüssigkeit wird dann in einer tarierten Porzellanschale im Wasserbade so weit abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Tle. darin gelösten Eisens 480 Tle. beträgt (nicht weiter!). Ist dies erreicht und der Rückstand frei von Salpetersäure, so verdünne man ihn nach dem Erkalten bis zum spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 (dem Gewicht nach das Zehnfache von dem darin gelösten Eisen). Ist der Verdampfungsrückstand noch nicht frei von Salpetersäure, so werde er mit Wasser verdünnt und von neuem auf 480 Tle. eingedampft.

Trotzdem die von der *Pharm. germ., Ed. IV,* vorgeschriebene Menge Salpetersäure theoretisch unzureichend ist, um das aus 100 Tln. Eisen gewonnene Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln — wie oben erörtert ist, sind hierzu nicht 135, sondern 150,2 Tle. erforderlich —, wird nicht allein die Oxydation vollständig bewirkt, sondern es ist in dem Reaktionsprodukte sogar noch überschüssige Salpetersäure vorhanden. Diese eigentümliche Erscheinung findet eine Erklärung in dem Umstande, daß bei Anwendung eines Kolbens ein Teil des allmählich entwickelten Stickoxyds: NO, durch die feuchte Atmosphäre, welche sich über dem Kolbeninhalt befindet, zu Salpetersäure regeneriert wird:

$$NO + O = NO^2$$
$$3NO^2 + H^2O = 2HNO^3 + NO.$$

Da die Oxydation des Eisenchlorürs unter obigen Bedingungen vollkommen ruhig verläuft, so kann der Kolben mit Oxydationsgemisch bis zu $^2/_3$ angefüllt sein.

Eigenschaften. Die nach der *Pharm. germ., Ed. IV,* offizinelle Eisenchloridflüssigkeit bildet eine sauer reagierende, klare, gelbbraune Flüssigkeit von stark adstringierendem Geschmack. Die Eisenchloridlösung enthält außer den Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cl′, Cl′, Cl′, infolge der hydrolytischen Spaltung eines Teils des gelösten Eisenchlorids, auch Eisenoxychlorid (s. unten) und Chlorwasserstoff, bzw. dessen Ionen $H^{\cdot}$ und Cl′.

---

[1]) Auch bei Anwendung der fünffachen Menge Salzsäure von 25 Proz. bleibt noch Eisen ungelöst.



Auf diese Spaltung ist die saure Reaktion des *Liquor ferri sesquichlorati* zurückzuführen (vgl. S. 117). Das spezifische Gewicht desselben beträgt bei 15° 1,280 bis 1,282, entsprechend einem Gehalt von 10 Proz. Eisen oder 29 Proz. wasserfreiem Eisenchlorid: $FeCl^3$, oder 48,3 Proz. kristallisiertem Eisenchlorid: $FeCl^3 + 6 H^2O$.

Die wässerige Auflösung des Eisenchlorids ist von keiner allzu großen Beständigkeit, indem sie sich unter verschiedenen Umständen mit Leichtigkeit zersetzt. Schon beim jedesmaligen starken Eindampfen verliert dieselbe, infolge des schwach basischen Charakters des Eisenhydroxyds, unter Bildung von Eisenoxychlorid, etwas Salzsäure. Letztere Zersetzung tritt besonders dann ein, wenn möglichst neutrale, konzentrierte Lösungen bis zur Sirupkonsistenz oder bis nahezu zur Trockne verdampft werden. Auch durch Erwärmung erleidet die wässerige Lösung des Eisenchlorids eine ähnliche Zersetzung, die sich in konzentrierter Lösung erst bei höherer, in verdünnterer Lösung schon bei niedrigerer Temperatur vollzieht. Als Spaltungsprodukte treten hierbei ebenfalls Eisenoxychlorid und Salzsäure auf, indem sich das zunächst gebildete Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$,

$$FeCl^3 + 3 H^2O = Fe(OH)^3 + 3 HCl$$

mit unverändert gebliebenem Eisenchlorid zu Eisenoxychlorid: $[x FeCl^3 + y Fe(OH)^3]$, vereinigt (s. S. 835). Die Bildung letzterer Verbindung macht sich durch das Auftreten einer intensiv rotbraunen Färbung bemerkbar. Enthält die Eisenchloridlösung mehr als 4 Proz. $FeCl^3$, so tritt eine derartige Zerlegung in größerem Umfange erst über 100° ein. Diese dunkleren Farbentöne verschwinden jedoch wieder, wenn die Eisenlösung erkaltet, indem hierbei eine Wiedervereinigung des gebildeten Eisenoxychlorids mit der abgespaltenen, jedoch in Lösung verbliebenen Salzsäure zu Eisenchlorid stattfindet. Eisenchloridlösungen, welche weniger als 4 Proz. $FeCl^3$ enthalten, erleiden schon unterhalb des Siedepunktes eine derartige Zersetzung. In letzterem Falle bleibt die durch die Erwärmung hervorgerufene dunklere Färbung auch in der Kälte längere Zeit bestehen, ja sie wird sogar eine dauernde, wenn die Menge des gelösten Eisenchlorids weniger als 1 Proz. betrug.

Über das Verhalten der Eisenchloridlösung gegen Mineralsäuren s. S. 810. Wird eine sehr verdünnte, nahezu farblose Eisenchloridlösung mit etwas Alkohol oder Glycerin versetzt, so nimmt dieselbe eine gelbbraune Färbung an, da durch diesen Zusatz die Ionisierung und die hydrolytische Spaltung des Eisenchlorids stark vermindert und infolgedessen die nicht ionisierte, tief braunrot gefärbte Verbindung $FeCl^3$ gebildet wird. Auf eine ähnliche Ursache ist das Verhalten gegen Methylviolett zurückzuführen: Methylviolettlösung ruft in verdünnter, blaßgelb gefärbter Eisenchloridlösung, unter dem Einfluß der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure, eine Blaufärbung hervor, welche jedoch nach Zusatz eines gleichen Volums Alkohol wieder in Violettrot übergeht.

Setzt man die wässerige Eisenchloridlösung der Einwirkung des Lichtes aus, so wird ein Teil des gelösten Salzes in Eisenchlorür und freies Chlor, welches seinerseits wieder zerlegend auf das Wasser einwirkt, gespalten:

$$a)\ 2\,FeCl^3 = 2\,FeCl^2 + 2\,Cl.$$
$$b)\ H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$$

Eine ähnliche Zersetzung veranlassen verschiedene anorganische und organische Stoffe, wenn sie mit Eisenchloridlösung in Berührung gebracht werden. Namentlich wird das gelöste Eisenchlorid durch viele Metalle zu Eisenchlorür reduziert, wie z. B. durch Eisen, Kupfer Silber, Zink, Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn, ja sogar durch Platin und Gold.

Fügt man zu der wässerigen Eisenchloridlösung frisch gefälltes Eisenhydroxyd, so wird dasselbe in reichlicher Menge zu einer dunkelroten Flüssigkeit gelöst, welche je nach den angewendeten Mengenverhältnissen Eisenoxychloride von verschiedener Zusammensetzung enthält. Auf diese Weise gelingt es, 10 bis 20 Mol. Eisenhydroxyd mit 1 Mol. Eisenchlorid zu verbinden (vgl. S. 835 u. f.).

Das Eisenchlorid verbindet sich mit vielen anderen Chlorverbindungen zu kristallisierbaren Doppelsalzen, so z. B. mit Chlorkalium zu Eisenchloridchlorkalium: $FeCl^3 + 2\,KCl + H^2O$, mit Chlorammonium zu Eisenchloridchlorammonium: $FeCl^3 + 2\,NH^4Cl + H^2O$ usw.

Der nach der Vorschrift der *Pharm. germ., Ed. IV,* bereitete Eisensalmiak ist ein Gemisch aus Chlorammonium und Eisenchlorid, welches wohl kaum etwas von obiger Verbindung enthält.

Die Eisenchloridlösung ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gläsern im Dunkeln aufzubewahren, da durch die Einwirkung des Lichtes, wie schon bemerkt, das Eisenchlorid teilweise in Eisenchlorür übergeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Eisenchlorids, bzw. dessen Lösung ergibt sich zunächst durch die im vorstehenden namhaft gemachten Merkmale. Weiter werde dasselbe noch in folgender Weise auf Reinheit geprüft:

Die Eisenchloridlösung rieche beim Öffnen der Gefäße, welche dieselbe enthalten, durchaus nicht nach freiem Chlor. Die Anwesenheit desselben läßt sich weiter durch die Blaufärbung erkennen, welche ein mit Jodkaliumstärkekleister befeuchtetes Papier erleidet, wenn man dasselbe über die Eisenchloridlösung hält.

Es sei keine allzu große Menge von freier Salzsäure vorhanden. Dieselbe wird erkannt, wenn man auf einer Glasplatte einige Tropfen der zu prüfenden Eisenlösung ausbreitet, und einen mit Ammoniaklösung benetzten Glasstab darüber hält. Bei ungehörigem Salzsäuregehalt lagern sich augenblicklich dicke Salmiaknebel über die Flüssigkeit (s. auch unten).

Die mit dem 20fachen Volum Wasser verdünnte und alsdann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Ferricyankalium versetzte Eisenlösung zeige sofort keine Blaufärbung: Eisenchlorür.

Salpetersäure. 1 ccm der zu prüfenden Eisenlösung werde mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglase gemischt, und alsdann die heiße Mischung, sobald die Entwickelung von Chlorwasserstoff

aufgehört hat, mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung (1 : 5) überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar (s. auch unten).

Eisenoxychlorid. Zum Nachweis des von der *Pharm. germ., Ed. IV*, geforderten Eisenoxychloridgehalts mische man drei Tropfen des zu prüfenden Liquors mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung und stelle die zunächst violett gefärbte Lösung bis zur Entfärbung beiseite. Aus der farblosen Flüsssigkeit sollen sich allmählich einige Flöckchen von Eisenhydroxyd ausscheiden. Das bei dieser Reaktion zunächst gebildete, violett gefärbte Ferrithiosulfat: $Fe^2(S^2O^3)^3$, geht langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in farbloses Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, und Ferrotetrathionat: FeS^4O^6, über, wogegen das in Gestalt von Eisenoxychlorid gelöste Eisenhydroxyd als solches, gemischt mit wenig Schwefel, ausgeschieden wird:

$$4\,FeCl^3 + 6\,Na^2S^2O^3 = 2\,Fe^2(S^2O^3)^3 + 12\,NaCl$$
$$2\,Fe^2(S^2O^3)^3 = 2\,FeS^2O^3 + 2\,FeS^4O^6$$
$$4\,[FeCl^3 + Fe(OH)^3] + 6\,Na^2S^2O^3 = 2\,Fe^2(S^2O^3)^3 + 4\,Fe(OH)^3 + 12\,NaCl.$$

Enthält der Liquor freie Salzsäure, so tritt bei obiger Prüfung eine milchige Trübung ein von Schwefel, der durch Zersetzung des Natriumthiosulfats ausgeschieden wird (vgl. S. 594).

Einige Gramm des zu prüfenden Liquors werden nach der Verdünnung mit der zehnfachen Menge Wassers mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Flüssigkeit nach dem Umschütteln stark alkalisch reagiert, und alsdann das Gemisch filtriert. Ein Teil des Filtrats werde mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryumlösung versetzt: es entstehe auch nach längerer Zeit keine Trübung: Schwefelsäure. Ein anderer Teil des Filtrats werde mit Schwefelwasserstoff auf Kupfer und Zink geprüft, ein dritter Teil zur

Gehalt der Eisenchloridlösung an $FeCl^3$ und $FeCl^3 + 6\,H^2O$ nach H. Hager; Temperatur 17,5° C.

Spezifisches Gewicht	Prozente $FeCl^3$	Prozente $FeCl^3 + 6\,H^2O$	Spezifisches Gewicht	Prozente $FeCl^3$	Prozente $FeCl^3 + 6\,H^2O$	Spezifisches Gewicht	Prozente $FeCl^3$	Prozente $FeCl^3 + 6\,H^2O$
1,042	5	8,3	1,256	27	44,9	1,403	39	64,9
1,060	7	11,6	1,268	28	46,6	1,415	40	66,6
1,078	9	14,9	1,280	29	48,2	1,428	41	68,3
1,087	10	16,6	1,292	30	49,9	1,441	42	69,9
1,095	11	18,3	1,304	31	51,6	1,454	43	71,6
1,113	13	21,6	1,316	32	53,2	1,469	44	73,2
1,131	15	24,9	1,328	33	54,9	1,481	45	74,9
1,150	17	28,3	1,340	34	56,6	1,494	46	76,5
1,170	19	31,6	1,352	35	58,2	1,507	47	78,2
1,191	21	34,9	1,364	36	59,9	1,520	48	79,9
1,212	23	38,3	1,376	37	61,5	1,533	49	81,5
1,234	25	41,6	1,389	38	63,2	1,547	50	83,2

Trockne verdampft und der Rückstand schwach geglüht: es verbleibe kein wägbarer Rückstand. Ein weiterer Teil dieses ammoniakalischen Filtrats kann nötigenfalls auch zur Kontrollprüfung auf Salpetersäure verwendet werden. Zu diesem Zwecke werden 2 bis 3 ccm davon vorsichtig mit dem doppelten Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet. Es zeige sich auch nach längerem Stehen keine braune Zone.

Arsen. 1 ccm Eisenchloridlösung, mit 3 ccm Bettendorf schem Reagens (s. S. 515) vermischt, zeige nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung oder Ausscheidung. Die Eisenchloridlösung wird hierbei zunächst, unter Bildung von Eisenchlorür, entfärbt.

Zur Bestimmung des Gesamteisengehalts versetze man 1 bis 2 g *Liquor ferri sesquichlorati* (genau gewogen) mit 1 bis 2 g Salzsäure und 10 bis 20 g Wasser, füge alsdann 1 bis 2 g Jodkalium zu und lasse die Mischung eine Stunde lang in einem geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Jod werde hierauf mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert; 1 ccm der letzteren entspricht 0,00559 g Eisen (vgl. S. 819), bezüglich 0,01624 g $FeCl^3$.

Zur Bestimmung des als Eisenhydroxyd (Eisenoxychlorid) vorhandenen Eisens wiederhole man obige Bestimmung ohne Salzsäurezusatz und berechne aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Prozente Eisen die Menge des Eisenhydroxyds. Guter *Liquor ferri sesquichlorati, Pharm. germ., Ed. IV*, enthält 0,4 bis 0,5 Proz. $Fe(OH)^3$.

Tinctura ferri chlorati aetherea.

Syn.: *Spiritus ferri chlorati aethereus, Liquor anodinus martiatus, Tinctura tonico-nervina Bestuscheffii.*

Unter obigem Namen ist eine Lösung von Eisenchlorür und Eisenoxychlorid in Ätherweingeist im Gebrauche. Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch aus 1 Tl. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 spezif. Gew. und 9 Tln. Ätherweingeist — 1 Tl. Äther, 3 Tle. Weingeist — in gut verschlossenen zylindrischen Flaschen zunächst so lange dem Sonnenlicht aussetzt, bis die anfänglich braungelbe Farbe derselben gänzlich verschwunden ist. Alsdann wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Öffnen der Gefäße an einem schattigen Orte so lange beiseite gestellt, bis sie wieder eine bräunlichgelbe Farbe angenommen hat.

Durch das Sonnenlicht wird das Eisenchlorid in Eisenchlorür und freies Chlor zerlegt, welches seinerseits auf einen Teil des Äthers und Alkohols zersetzend einwirkt. Wird die entfärbte Tinktur alsdann bei Luftzutritt einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, so nimmt sie wieder eine dunklere Farbe an, indem durch Aufnahme von Sauerstoff Eisenoxychlorid gebildet wird.

Eisensalmiak.

Syn.: *Ammonium chloratum ferratum, Ammonium hydrochloratum ferratum, Ammonium muriaticum martiatum, Flores salis ammoniaci martiales.*

Darstellung. 32 Tle. trockenen Chlorammoniums werden mit 9 Tln. Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 versetzt, das Gemisch unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne abgedampft, die rückständige Masse zerrieben und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der so bereitete Eisensalmiak bildet ein pomeranzengelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser gänzlich lösliches Pulver, welches annähernd 2,5 Proz. Eisen oder 7,25 Proz. wasserfreies Eisenchlorid enthält. Zur Be-



stimmung des Eisengehalts verfahre man, unter Anwendung von etwa 2 g (genau gewogen), wie bei der Bestimmung des Gesamteisens im *Liquor ferri sesquichlorati* (s. S. 834).

Eisenoxychloridlösung.

Liquor ferri oxychlorati, Pharm. germ., Ed. IV.

Wie bereits S. 832 erwähnt ist, vermag das Eisenchlorid große Mengen von Eisenhydroxyd, unter Bildung von Eisenoxychlorid von wechselnder Zusammensetzung: $x FeCl^3 + y Fe(OH)^3$, zu lösen.

Die Auflösungen dieser Oxychloride mischen sich mit Wasser und wenig Alkohol, ohne eine Trübung von ausgeschiedenem Eisenhydroxyd zu erleiden, dagegen wird letzteres durch Zusatz gesättigter Salzlösungen abgeschieden. Die Lösung des Eisenoxychlorids läßt sich bei 40° C eintrocknen, ohne daß es seine Löslichkeit verliert.

Tropft man Ammoniakflüssigkeit oder Kali- oder Natronlauge zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfänglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd allmählich wieder auf, und es resultiert eine tief rot gefärbte Lösung, welche ebenfalls Eisenoxychlorid enthält.

Wird sehr konzentrierte Eisenchloridlösung (6 : 1) im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 160 bis 220° C erhitzt, so resultiert kristallisiertes Eisenoxychlorid: $2 Fe^2O^3, 2 FeCl^3 + 3 H^2O$. Bei noch höherer Temperatur entstehen die ebenfalls kristallisierten Verbindungen Fe^2O^3, $FeCl^3$ und $3 Fe^2O^3, 2 FeCl^3$ (Rousseau).

Die Eisenoxychloridlösung der *Pharm. germ., Ed. IV*, enthält eine Verbindung, welche annähernd der Formel $FeCl^3 + 8 Fe(OH)^3$ entspricht.

Darstellung. 35 Tle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 spezif. Gew. werden mit 160 Tln. Wasser verdünnt und das Gemisch in 35 Tle. Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3, die zuvor mit 350 Tln. Wasser verdünnt sind, unter Umrühren gegossen. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd werde durch Dekantieren sorgfältig ausgewaschen, alsdann auf einem Kolatorium gesammelt, ausgepreßt und mit 3 Tln. Salzsäure zersetzt. Die nach zwei- bis dreitägigem Stehen und gelindem Erwärmen (30 bis 40°) erzielte Lösung werde schließlich bis zum spezif. Gew. 1,05 mit Wasser verdünnt.

Die angewendeten 35 Tle. Eisenchloridlösung = 3,5 Tle. Eisen liefern 6,69 Tle. Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, von denen durch die 3 Tle. Salzsäure von 25 Proz. HCl 0,75 Tle. zu 1,15 Tln. Eisenchlorid gelöst werden. Es treten somit schließlich 5,94 (6,69 — 0,75) Tle. $Fe(OH)^3$ und 1,15 Tle. $FeCl^3$ unter Bildung von Eisenoxychlorid in Wechselwirkung. Die Formel letzterer Verbindung würde daher, wie bereits erwähnt, annähernd $FeCl^3 + 8 Fe(OH)^3$ sein: $\frac{5,94}{106,9} = 0,0556$, $\frac{1,15}{162,4} = 0,00708$; $0,00708 : 0,0556 = 1 : 8$.

Eigenschaften. Die nach vorstehenden Angaben bereitete Eisenoxychloridlösung bildet eine schwach sauer reagierende, braunrote, klare, geruchlose, wenig adstringierend schmeckende Flüssigkeit,

welche nahezu 4 Proz. Fe[1]) enthält. Sie gibt mit Ferrocyankalium, Rhodankalium und Gerbsäure die Eisenoxydsalzreaktionen, während dies bei gut dialysiertem Eisenhydroxyd, *Liquor ferri oxydati dialysati*, nicht der Fall ist. Beide Flüssigkeiten sind daher an sich nicht identisch, obschon sie chemisch einander sehr nahe stehen, da der *Liquor ferri oxydati dialysati* direkt durch Dialyse des *Liquor ferri oxychlorati* erhalten werden kann (vgl. unten).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri oxychlorati* ergibt sich zunächst durch das Äußere, das spezifische Gewicht und den richtigen Eisengehalt. Letzterer werde unter Zusatz von Salzsäure, nachdem die braunrote Farbe vollständig verschwunden ist und die Mischung die Farbe einer 1 : 3 verdünnten Eisenchloridlösung angenommen hat, in der unter *Liquor ferri sesquichlorati* angegebenen Weise, unter Anwendung von 5 ccm = 5,25 g bei einem spezifischen Gewicht von 1,05, maßanalytisch ermittelt.

1 ccm des Liquors mit 19 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Salpetersäure, sowie einem Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 : 1000) versetzt, soll nur so wenig getrübt werden, daß die Mischung in 3 cm dicker Schicht bei durchfallendem Lichte noch klar erscheint.

100 Tle. des nach obiger Vorschrift bereiteten *Liquor ferri oxychlorati* enthalten 0,73 Tle. Chlor. Werden 5 ccm davon mit 10 ccm Salpetersäure von 25 Proz. und 11 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt und wird das Gemisch so lange erwärmt, bis dasselbe eine blaßgelbe Farbe angenommen und das gebildete Chlorsilber sich käsig-weiß abgeschieden hat, so muß daher in dem klaren Filtrat noch ein geringer Überschuß an Silbernitrat (durch einige Tropfen Salzsäure nachweisbar) vorhanden sein.

Über die quantitative Bestimmung des Chlorgehalts s. *Liquor ferri dialysati*.

Dialysierte Eisenhydroxydlösung.

Syn.: *Ferrum oxydatum dialysatum, Liquor ferri oxydati dialysati*, kolloidales oder lösliches Eisenhydroxyd.

Geschichtliches. Das in Wasser lösliche, sogenannte kolloidale Eisenhydroxyd ist zuerst im Jahre 1861 von Graham durch Dialyse bereitet worden, nachdem Péan de Saint-Gilles bereits 1855 ein ähnliches Präparat durch Zersetzung von Ferriacetat bereitet hatte. In den Arzneischatz wurde dasselbe im Jahre 1867 durch Apotheker Wagner eingeführt.

Wie bereits S. 832 erwähnt, besitzt eine wässerige Lösung von Eisenchlorid die Fähigkeit, frisch gefälltes Eisenhydroxyd in großer Menge aufzulösen. Dieselbe Eigenschaft hat die wässerige Lösung des Eisenoxydnitrats. Unterwirft man eine derartige Lösung von Eisenhydroxyd der Dialyse (s. S. 38), so diffundiert das als Lösungsmittel dienende Eisensalz in das den Dialysator umgebende Wasser, und es bleibt eine tiefrote Lösung von gelöstem, sogenanntem kolloidalem Eisenhydroxyd in dem Dialysator zurück.

Anstatt frisch gefälltes Eisenhydroxyd in eine wässerige Lösung von Eisenchlorid oder von Eisenoxydnitrat einzutragen, kann man auch Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Kali- oder Natronlauge versetzen, als das hierdurch ausgeschiedene Eisenhydroxyd beim Um-

[1]) Eine Eisenoxychloridlösung, welche nach den Angaben der *Pharm. germ., Ed. IV*, 3,5 Proz. Fe enthält, würde ein spezifisches Gewicht von 1,045 bis 1,046 besitzen.



schütteln der Mischung sich noch wieder auflöst, und dann die auf diese Weise erzielte klare Lösung der Dialyse unterwerfen.

Auch die wässerige Lösung des Eisenoxydacetats, sowie namentlich die des Basisch-Eisenoxydacetats können zur Darstellung von löslichem Eisenhydroxyd verwendet werden, da sie durch Diffusion derartig auf dem Dialysator zersetzt werden, daß Essigsäure diffundiert und sogenanntes kolloidales Eisenhydroxyd in letzterem zurückbleibt.

Darstellung. Behufs Bereitung des *Liquor ferri oxydati dialysati* mische man unter Umschütteln oder Umrühren 2 Vol. Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 unter sorgfältiger Abkühlung allmählich mit 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz., lasse die Mischung sich klären und setze ihr alsdann vorsichtig noch so viel Ammoniak in kleinen Portionen zu, als sich der zunächst entstehende Eisenhydroxydniederschlag beim Schütteln noch wieder auflöst. Ein geringer Überschuß an gebildetem Eisenhydroxyd kann durch Zusatz von wenig Eisenchloridlösung wieder in Lösung gebracht werden. Zur Dialyse der auf diese Art bereiteten Eisenoxychloridlösung gieße man dieselbe alsbald in einen Dialysator (siehe S. 38) oder in eine mit verdünnter Pottaschelösung gereinigte tierische Blase, welche damit etwa zu $^2/_3$ angefüllt wird, und hänge dieselbe in ein Gefäß mit Wasser. Das den Dialysator oder die Blase umgebende Wasser ist täglich zweimal zu erneuern, bis dasselbe keine bräunliche Färbung mehr annimmt und durch Zusatz von Silberlösung keine Trübung mehr erleidet. Anfänglich werde zu diesem Behufe gewöhnliches Wasser, schließlich destilliertes Wasser angewendet.

An Stelle obiger Mischung von *Liquor ferri sesquichlorati* und Ammoniak kann auch direkt der *Liquor ferri oxychlorati* der *Pharm. germ., Ed. IV*, behufs Darstellung des *Liquor ferri oxydati dialysati* der Dialyse unterworfen werden.

Da das Pergamentpapier und die tierische Membran nur kristallisierbare Stoffe in das umgebende Wasser diffundieren läßt, nicht dagegen unkristallisierbare Substanzen, so bleibt schließlich in dem Dialysator, bzw. in der Blase eine rotbraune Lösung von reinem, unkristallisierbarem, sogenanntem kolloidalem Eisenhydroxyd zurück, während das im Überschuß vorhandene Eisenchlorid und das Chlorammonium allmählich vollständig in das umgebende Wasser übergehen und so leicht entfernt werden können.

Die schließlich in dem Dialysator, bzw. in der Blase zurückbleibende Eisenlösung ist dann nötigenfalls durch Eindampfen bei 30°, bzw. durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf den gewünschten Gehalt an Eisenhydroxyd zu bringen, gewöhnlich bis zum spezif. Gew. 1,05, entsprechend einem Gehalt von 4 Proz. Fe, oder von 1,045 bis 1,046, entsprechend einem Gehalt von 3,5 Proz. Fe.

Eigenschaften. Die in vorstehender Weise gewonnene Lösung von löslichem, sogenanntem kolloidalem Eisenhydroxyd bildet eine rotbraune, vollkommen klare, schwach sauer reagierende Flüssigkeit von etwas herbem, nicht unangenehmem Geschmack. Obschon eine derartige Eisenhydroxydlösung durch wenig Silbernitratlösung direkt keine Fällung liefert, so enthält dieselbe doch stets noch kleine Mengen von Chlorverbindungen, welche sich durch Dialyse nicht entfernen lassen. Das sogenannte kolloidale, nach obigen Angaben dargestellte Eisenhydroxyd ist daher nur als ein sehr basisches Eisenoxychlorid anzusehen, in welchem das zur Bildung der Verbindung $xFe(OH)^3 + yFeCl^3$ erforderliche Eisenchlorid, zum Unterschiede von *Liquor ferri oxychlorati, Pharm. germ., Ed. IV* (s. S. 835), auf ein Minimum reduziert ist [1 Mol. $FeCl^3$ auf 20 bis 30 Mol. $Fe(OH)^3$]. Die aus Basisch-Eisenoxyd-

nitrat und aus Basisch-Eisenoxydacetat durch Dialyse gewonnenen kolloidalen Eisenhydroxyde dürften entsprechend als sehr basische Eisenoxydnitrate, bezüglich Eisenoxydacetate zu betrachten sein. Mit letzterer Verbindung ist vielleicht auch das „lösliche Metaeisenoxyd" von Péan de St.-Gilles zu identifizieren, welches sich als rotbrauner Niederschlag abscheidet, wenn man eine kalt bereitete Lösung von Eisenhydroxyd in Essigsäure erhitzt und dann kleine Mengen von Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, oder von Alkalisalzen zusetzt. Auf porösen Tontellern getrocknet, löst sich dieser Niederschlag wieder in reinem Wasser auf.

Die Eisenhydroxydlösungen, welche sich durch Dialyse herstellen lassen, tragen den Charakter einer kolloidalen Lösung (s. S. 46); sie besitzen eine so tiefrote Färbung, daß eine Lösung, welche etwa 1 Proz. Eisenhydroxyd enthält, noch die dunkelrote Farbe des venösen Blutes zeigt. Eine derartige Eisenhydroxydlösung läßt sich zum Kochen erhitzen, ohne daß eine Trübung oder Abscheidung von Eisenhydroxyd dadurch bewirkt wird. Bei mäßiger Temperatur (30 bis 40°) läßt sich sogar eine solche wässerige Eisenhydroxydlösung zur Trockne verdunsten, ohne daß der dabei verbleibende Rückstand die Löslichkeit verliert. Erwärmt man jedoch eine derartige Eisenlösung tagelang im Wasserbade, so wird sie unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, bzw. Eisenoxychlorid zersetzt.

Ein Zusatz von Alkohol, Zucker, Essigsäure bewirkt in der kolloidalen Eisenhydroxydlösung keine Fällung. Dagegen wird aus dieser Lösung in Wasser unlösliches Eisenhydroxyd durch die meisten anorganischen und organischen Säuren, durch Ammoniak, die ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie die meisten der in Wasser löslichen Salze abgeschieden. Silbernitratlösung, ebenso Quecksilberchloridlösung, veranlassen keine Fällung.

Auf Zusatz von Gerbsäurelösung färbt sich die Auflösung des kolloidalen Eisenhydroxyds nur braun, aber durchaus nicht schwarz, ebenso liefern auch die Lösungen von Salicylsäure, Schwefelcyankalium und von Ferrocyankalium nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristischen Reaktionen, sondern nur gelatinöse Fällungen. Dieses Verhalten findet, ebenso wie die tief rotbraune Färbung, eine Erklärung darin, daß diese Eisenlösung keine Ferriionen $F^{\cdots}$, sondern nicht ionisiertes, stark basisches Eisenoxychlorid enthält; die elektrische Leitfähigkeit des *Liquor ferri oxydati dialysati* ist nur eine sehr geringe. Schwefelammonium scheidet jedoch alles Eisen in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen aus dieser Lösung ab.

Um den Eisengehalt in dem *Liquor ferri oxydati dialysati* zu bestimmen, versetze man 5 ccm davon mit Salzsäure, füge der wieder klar gewordenen und nur noch blaßgelb gefärbten Lösung Jodkalium (1 bis 2 g) zu und verfahre, wie S. 819 und 850 erörtert ist. Bei der Berechnung des Eisengehaltes sind die angewendeten 5 ccm, entsprechend dem spezifischen Gewicht des Liquors, in Gramm umzurechnen (z. B. 5 ccm vom spezif. Gew. 1,05 = 5,25 g).

Ein normal bereiteter *Liquor ferri oxydati dialysati* enthält auf 100 Tle. Eisen: Fe, nicht mehr als 7,5 Tle. Chlor: Cl. Werden daher 5 ccm eines Liquors vom spezif. Gew. 1,05 mit 10 ccm Salpetersäure von 25 Proz. und 4,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt und wird das Gemisch so lange erwärmt, bis dasselbe eine blaßgelbe Farbe angenommen und das gebildete Chlorsilber sich käsig-weiß abgeschieden hat, so zeige das klare Filtrat auf weiteren Zusatz von Silbernitrat keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung.

Zur quantitativen Bestimmung des Chlorgehalts bringe man 10 ccm Liquor in einen 100 ccm-Kolben, füge 20 ccm Salpetersäure von 25 Proz.

und 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zu und erwärme, bis das Gemisch eine blaßgelbe Farbe angenommen und das gebildete Chlorsilber sich käsig-weiß abgeschieden hat. Hierauf lasse man erkalten, fülle die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke auf, filtriere nach dem Umschütteln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß und ermittele den Überschuß an Silbernitrat, unter Anwendung von 50 ccm des klaren Filtrats, durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (s. Silber). Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht, so ist die Zahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung nur von 7,5 abzuziehen, um die Zahl von Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zu finden, welche zur Abscheidung des Chlors aus 5 ccm *Liquor ferri oxydati dialysati* erforderlich war (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,00355 g Cl). Ist zuvor in 5 ccm des Liquors der Eisengehalt bestimmt worden, so ergibt sich, unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts, s. S. 838, unmittelbar auch das Verhältnis zwischen Fe und Cl.

Die Verbindungen des Eisens mit dem Brom, das Eisenbromür: $FeBr^2$, und das Eisenbromid: $FeBr^3$, gleichen bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften im allgemeinen den Chlorverbindungen desselben.

Wasserfreies Eisenbromür: $FeBr^2$, wird gebildet beim Leiten von Bromdampf über Eisendraht, welcher in einem schwer schmelzbaren Glasrohre oder in einem Porzellanrohre zum schwachen Glühen erhitzt ist. Grünlichgelbe, glimmerartige, hygroskopische Schuppen (Liebig).

Eine wässerige Lösung von Eisenbromür wird erhalten durch Zusammenbringen von 3 g Eisenpulver mit 12 g Wasser und allmähliches Eintragen von 6 g Brom. Eine derartige Lösung enthält 8,1 g oder nahezu 38,5 Proz. Eisenbromür: $FeBr^2$, oder 10 Proz. Eisen: Fe. Bei Luftabschluß verdunstet, resultieren hieraus blaugrüne, rhombische Tafeln: $FeBr^2 + 4H^2O$ und $6H^2O$ (Loewig, Volkmann). Durch Eindampfen der wässerigen Eisenbromürlösung, unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure, läßt sich eine dem *Ferrum chloratum siccum* (s. S. 824) entsprechende grünlichgelbe Masse erhalten. Wegen der leichten Zersetzbarkeit wird das Eisenbromür jedoch nur *ex tempore* bereitet:

$$\underset{(55,9)}{Fe} + \underset{(160)}{2\,Br} = \underset{(215,9).}{FeBr^2}$$

Wasserfreies Eisenbromid: $FeBr^3$, entsteht beim sechsstündigen Erhitzen von 1 Tl. wasserfreien Eisenbromürs mit 2 Tln. Brom in einem evakuierten Rohre auf 170 bis 180°. Nach Verjagen des überschüssigen Broms durch gelindes Erwärmen verbleibt es in Gestalt von braunen, grün schillernden, hygroskopischen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Beim Sublimieren zerfällt es in Eisenbromür und Brom (Loewig).

Eine wässerige Lösung von Eisenbromid (von 10 Proz. $FeBr^3$) läßt sich bereiten, indem man sich aus 2,7 Tln. Eisenpulver, 50 Tln. Wasser und 5,4 Tln. Brom zunächst Eisenbromürlösung darstellt, letztere filtriert, den Rückstand mit etwas Wasser auswäscht und schließlich in dem mäßig warmen Liquidum noch 2,7 Tle. Brom auflöst. Die mit Wasser auf 100 Tle. verdünnte rotbraune Lösung werde vor Licht geschützt in Flaschen, die mit Glasstopfen verschlossen sind, aufbewahrt. Beim Eindampfen wird die Eisenbromidlösung unter Bildung basischer Bromide zersetzt.

Von den Verbindungen des Eisens mit Jod ist bisher nur eine im festen Zustande bekannt, nämlich das Eisenjodür: FeJ^2; das Eisenjodid: FeJ^3, und das Eisenjodürjodid: Fe^3J^8, scheinen nur in Lösung, nicht aber im festen Zustande, existieren zu können.

Eisenjodür: FeJ^2.

Molekulargewicht: 309,9 *(307,3 H = 1).*

(In 100 Tln., Fe: 18,04, J: 81,96.)

(Ferrojodid.)

Das wasserfreie Eisenjodür wird bereitet, indem man fein verteiltes Eisen in einem Porzellantiegel erhitzt und demselben zunächst kleine Mengen, schließlich einen Überschuß von Jod (auf 1 At. Eisen etwas mehr als 2 At. Jod) zusetzt. Die geschmolzene Masse ist dann noch so lange gelinde zu erhitzen, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Das wasserfreie Eisenjodür bildet, auf diese Weise bereitet, eine graue oder grünliche, blätterige Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist (Carius, Wanklyn). Aus wässeriger Lösung, welche durch Digerieren von Eisen, Wasser und Jod (s. unten) leicht erhalten wird, kristallisiert das Eisenjodür in hellgrünen Kristallen von der Formel $FeJ^2 + 4H^2O$ und $+ 6H^2O$ (Smith, Volkmann).

Sowohl das wasserfreie, als auch das kristallisierte und das in Wasser gelöste Eisenjodür besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit, indem es sich an der Luft schnell unter Abscheidung von Jod und Bildung von basischem Oxydsalz zersetzt.

Die *Pharm. germ., Ed. IV,* läßt das Eisenjodür wegen seiner geringen Haltbarkeit nur gelöst in Zuckersirup zur Anwendung bringen.

Behufs Darstellung der wässerigen Eisenjodürlösung übergieße man in einem Kölbchen 2,5 Tle. Eisenpulver mit 10 Tln. destillierten Wassers und trage in kleinen Portionen, unter Umschwenken der Mischung, 8,2 Tle. Jod in dieselbe ein. Durch gelindes Erwärmen vollzieht sich die Verbindung des Jods mit dem Eisen mit großer Leichtigkeit. Die Einwirkung ist beendet, sobald die anfänglich rotbraune Färbung in eine blaßgrüne übergegangen ist. Hierauf filtriere man die auf diese Weise erhaltene Lösung schnell durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter, wasche das rückständige Eisenpulver nebst Filter mit wenig Wasser nach und verdünne die Lösung nach Bedarf:

$$\underset{(55,9)}{Fe} + \underset{(254)}{J^2} = \underset{(309,9)}{FeJ^2}$$

Da nach vorstehender Gleichung 254 Tle. Jod 309,9 Tle. Eisenjodür liefern, so wird die Menge des Eisenjodürs, welches aus den angewendeten 8,2 Tln. Jod gebildet worden ist, bei sorgfältigem Nachspülen des Eisenrückstandes und des Filters, 10 Tle. betragen:

$$254 : 309,9 = 8,2 : x; \quad x = 10,0.$$

Soll das Eisenjodür für Pillenmassen Verwendung finden, so sind 2 Tle. Eisenpulver nur mit 6 Tln. Wassers anzureiben und dieser Mischung alsdann allmählich 8,2 Tle. Jod zuzufügen — entsprechend 10 Tln. FeJ^2 —, oder es ist die nach obigen Angaben bereitete Lösung in einer eisernen Schale rasch einzudampfen.

Zuckerhaltiges Jodeisen. *Ferrum jodatum saccharatum Pharm. germ., Ed. I.* Die aus 8,2 Tln. Jod, 2,5 Tln. Eisen und 10 Tln. Wasser in obiger Weise bereitete Eisenjodürlösung werde nach dem Nachspülen des Kolbens und des Filters in einer Porzellanschale, oder besser in einer blanken eisernen Schale, unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel, schnell

so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Hierauf lasse man erkalten und mische die fein zerriebene Masse innig mit 40 Tln. Milchzucker. Das auf diese Weise bereitete, etwa 20 Proz. Eisenjodür: FeJ^2, enthaltende, gelblichweiße Pulver werde hierauf im Wasserbade vollständig ausgetrocknet und schließlich in kleinen, wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Eisenjodürs ist es zu vermeiden, die Lösung desselben mit dem Milchzucker, der hierbei leicht kleine Mengen von Schleimsäure liefert, einzudampfen.

Eisenjodürsirup. *Syrupus ferri jodati Pharm. germ., Ed. IV.* Die aus 4,1 Tln. Jod, 1,5 Tln. Eisen und 5 Tln. Wasser nach dem im vorstehenden beschriebenen Verfahren bereitete Eisenjodürlösung werde durch ein möglichst kleines Filter in 85 Tle. Zuckersirup (*Syrupus simplex Pharm. germ.*) filtriert. Kölbchen und Filter sind mit so viel Wasser in kleinen Portionen nachzuspülen, daß die gesamte Flüssigkeit 100 Tle. beträgt.

Der auf diese Weise bereitete Sirup ist im frisch bereiteten Zustande nahezu farblos. Er enthält 5 Proz. Eisenjodür: FeJ^2. Man bewahre den nahezu farblosen Sirup, geschützt vor Licht, in kleinen, vollständig anzufüllenden, gut verschlossenen Gefäßen auf.

Zur Bestimmung des FeJ^2-Gehaltes im *Syrupus ferri jodati* wäge man 5 g davon in einer Glasstöpselflasche ab, verdünne mit 5 bis 10 ccm Wasser, füge 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) und hierauf so lange Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) zu, bis beim Umschwenken die Rotfärbung 2 bis 3 Sekunden bestehen bleibt (etwa 7 bis 8 ccm). Unter zeitweiligem Umschwenken stelle man alsdann die Mischung 3 Stunden lang verschlossen beiseite, füge hierauf 1 bis 2 g Jodkalium zu und titriere das ausgeschiedene Jod nach einstündigem Stehen mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter schließlicher Anwendung von Stärkelösung als Indikator. Nach den Gleichungen:

$$10\,FeJ^2 + 6\,KMnO^4 + 24\,H^2SO^4 = 20\,J + 5\,Fe^2(SO^4)^3 + 6\,MnSO^4 + 3\,K^2SO^4 + 24\,H^2O,$$

$$5\,Fe^2(SO^4)^3 + 10\,KJ = 10\,J + 10\,FeSO^4 + 5\,K^2SO^4,$$

entsprechen 10 Mol. FeJ^2: 30 At. Jod oder 3099 g FeJ^2: 3810 g J, bzw. 0,01033 g FeJ^2: 0,0127 g J = 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (siehe S. 244).

Vorschriftsmäßiger *Syrupus ferri jodati* wird unter obigen Bedingungen wenigstens 24 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung erfordern. Sirupe, die durch basisches Eisensalz getrübt sind, sind zur Klärung vor der Bestimmung mit einer Spur Zitronensäure zu versetzen (E. Rupp).

Eisenfluorür: $FeF^2 + 8\,H^2O$, entsteht beim Lösen von Eisen in Flußsäure; grünliche Prismen. Eisenfluorid: $FeF^3 + 4{,}5\,H^2O$, durch Lösen von Eisenhydroxyd in Flußsäure bereitet, bildet farblose Kristalle.

b) Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Eisens.

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, nämlich:

FeO: Eisenoxydul,
Fe^2O^3: Eisenoxyd,
Fe^3O^4: Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxydul, Ferrooxyd: FeO. Das Eisenoxydul ist wegen seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff bisher nicht im reinen Zustande erhalten worden. Es entsteht als schwarzes, glänzendes Pulver beim Überleiten eines durch Zersetzung von Oxalsäure mittels Schwefelsäure erzeugten Gemisches von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd über rotglühendes Eisenoxyd (Debray), sowie beim Eintragen von Eisenoxyduloxalat in siedende Kalilauge (Böttger).

Von Salzsäure und von Salpetersäure wird das Eisenoxydul leicht gelöst. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich zunächst in Eisenoxyduloxyd und schließlich in Eisenoxyd.

Eisenhydroxydul, Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat: $Fe(OH)^2$. Diese, dem Eisenoxydul entsprechende Hydroverbindung wird als ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten beim Vermischen reiner, luftfreier Eisenoxydulsalzlösungen mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge. Das Eisenhydroxydul besitzt eine große Neigung, sich höher zu oxydieren, die weiße Farbe desselben geht daher bei Berührung mit der Luft bald in eine schmutziggrüne von Eisenhydroxyduloxyd und schließlich in eine rotbraune von Eisenhydroxyd über. In Wasser, welches Ammoniaksalze enthält, ist das Eisenhydroxydul etwas löslich, so daß es aus Lösungen, welche Ammoniaksalze enthalten, durch Ammoniak nur unvollständig gefällt wird.

Eisenoxyd: Fe^2O^3.

Molekulargewicht: 159,9 *(158,64 H = 1).*

(In 100 Tln., Fe: 69,92, O: 30,08:)

Syn.: *Ferrum oxydatum rubrum, Crocus martis adstringens,* Ferrioxyd.

Geschichtliches. Von den Sauerstoffverbindungen des Eisens scheint der Eisenrost und der Eisenhammerschlag schon im Altertum gekannt und arzneilich angewendet zu sein. Das rote Eisenoxyd findet unter dem Namen *Crocus martis* bereits in den Schriften Gebers im 8. Jahrhundert Erwähnung. Die Verschiedenheit des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls wurde durch Scheele (1777) und später besonders durch Proust (1755 bis 1826) nachgewiesen. Die gegenwärtigen Ansichten über die Natur der Sauerstoffverbindungen des Eisens rühren hauptsächlich von Berzelius her.

Vorkommen. Das Eisenoxyd findet sich in der Natur als Eisenglanz oder Hämatit in metallglänzenden Rhomboedern; als Eisenglimmer in dünnen, rotbraunen Blättchen oder in feinblätterigen Massen; als Roteisenstein in traubig-kristallinischen, roten oder stahlgrauen Massen mit faserigem oder dichtem Gefüge. Aus Gemengen von Ton und Eisenoxyd besteht im wesentlichen der rote Toneisenstein, der rote Ocker, der Rötel usw.

Darstellung. Im amorphen Zustande — *Ferrum oxydatum rubrum* — wird das Eisenoxyd als ein mehr oder minder dunkel rotbraunes Pulver durch Glühen von Eisenhydroxyd (*Ferrum oxydatum fuscum*) erhalten. Im kristallisierten Zustande läßt sich dasselbe künstlich bereiten durch Glühen eines Gemenges aus wasserfreiem Eisenvitriol und Kochsalz, und Auslaugen der Masse mit Wasser; durch Überleiten eines langsamen Stromes von Chlorwasserstoff über das amorphe, rotglühende Oxyd, sowie durch Schmelzen von amorphem Eisenoxyd mit Borax (Hauer, Rose, Deville u. a.).

Das natürliche Eisenoxyd erleidet ebensowenig wie das künstliche beim Glühen eine Veränderung. In Wasser ist das Eisenoxyd unlöslich.

Auch von Säuren wird das natürliche und das stark geglühte künstliche Oxyd nur sehr langsam gelöst. Das Eisenoxyd ist nicht magnetisch. Das spezifische Gewicht des Eisenglanzes beträgt 5,19 bis 5,23, das des Roteisensteins höchstens 4,7. Das spezifische Gewicht des künstlichen Eisenoxyds ist nach dem Glühen im Kohlenfeuer als 5,04 ermittelt worden. Das Eisenoxyd verbindet sich mit Calcium-, Magnesium-, Zinkoxyd zu magnetischen Verbindungen, wenn es mit denselben längere Zeit zur Weißglut erhitzt wird, z. B. $Fe^2O^3.CaO$; $Fe^2O^3.MgO$; $Fe^2O^3.ZnO$.

Als Blutstein oder roter Glaskopf, *Lapis haematitis*, findet ein natürliches Eisenoxyd von besonders spießig-faserigem Gefüge zum Zeichnen auf Stein, Eisen usw. in fingerlangen Stücken Verwendung.

Als Colcothar, *Caput mortuum*, Totenkopf, englisch Rot, Pariser Rot, Polierrot, wird der rotbraune, aus unreinem Eisenoxyd bestehende Rückstand von der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure aus Ferrosulfat (s. S. 220) zum Polieren, auch wohl als Malerfarbe verwendet.

Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$.

Molekulargewicht: 106,9 *(106,14 H = 1)*.

(In 100 Tln., Fe: 52,29, O: 44,90, H: 2,81 oder Fe^2O^3: 74,75, H^2O: 25,25.)

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum, Ferrum hydricum*, Eisenoxydhydrat, Ferrihydroxyd.

Das Eisenhydroxyd findet sich in der Natur als Limnit. Künstlich wird dasselbe als ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag durch Fällung eines löslichen Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Ammoniak oder Natriumcarbonat erhalten. Befreit man das auf diese Weise gewonnene Eisenhydroxyd durch Auswaschen von den beigemengten Salzen, so erhält man es nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur als eine amorphe, rotbraune, in Säuren leicht lösliche, in Wasser und in Ätzalkalien unlösliche Masse. Trocknet man das Eisenhydroxyd, welches nur schwach basischen Charakter besitzt, bei höherer Temperatur, oder kocht man dasselbe im frisch gefällten Zustande längere Zeit mit Wasser, so wird es dichter und nimmt eine dunklere Farbe an, indem es in wasserärmere Verbindungen übergeht. Eine ähnliche Veränderung vollzieht sich auch, wenn man das frisch gefällte Hydroxyd längere Zeit unter Wasser aufbewahrt (s. unter *Ferrum hydricum in aqua*). Derartige wasserärmere Eisenhydroxyde finden sich in der Natur als geschätzte Eisenmineralien in verschiedener Zusammensetzung. Die wichtigeren sind: Brauneisenstein: $Fe^4O^3(OH)^6 = 2\,Fe^2O^3 + 3\,H^2O$; Nadeleisenstein oder Goethit: $H^2Fe^2O^4 = F^2O^3 + H^2O$; Gelbeisenstein — im unreinen Zustande im Wiesen- und Raseneisenstein enthalten — $Fe^2O(OH)^4 = Fe^2O^3 + 2\,H^2O$. Auch in dem Eisenroste sind derartige wasserärmere Eisenhydroxyde enthalten.

Ferrum oxydatum hydricum in aqua.

Syn.: *Antidotum arsenici*, Arsengegengift.

Darstellung. 100 Tle. Eisenoxydsulfatlösung vom spezif. Gew. 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ., Ed. II*, mit einem Gehalt von 10 Proz. Eisen) werden mit 255 Tln. Wasser verdünnt, und werde diese Lösung alsdann unter starkem Umrühren und Vermeidung von Erwärmung in Magnesiamilch gegossen, welche aus 15 Tln. gebrannter Magnesia und 250 Tln. Wasser bereitet ist. Die Mischung werde hierauf noch so lange gerührt oder geschüttelt, bis ein gleichmäßiger brauner Brei entstanden ist (J. Fuchs):

$$\underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Magnesiumoxyd}}{3\,MgO} + 3\,H^2O = 2\,Fe(OH)^3 + \underset{\text{Magnesiumsulfat}}{3\,MgSO^4}$$

Das in vorstehender Weise bereitete, mit Magnesiumsulfat gemischte Eisenhydroxyd findet eine Anwendung als Gegengift bei Vergiftungen mit Arsenigsäureanhydrid, da es letzteres in unlösliches, basisch arsenigsaures Eisenoxyd verwandelt (Bunsen, Berthold). Zu diesem Behufe ist es jedoch erforderlich, daß das Präparat im frisch bereiteten Zustande angewendet wird, da dasselbe bei längerer Aufbewahrung, infolge der Bildung von wasserärmerem Eisenhydroxyd, dichter wird und auf diese Weise seine Wirksamkeit mehr oder minder einbüßt. Da sich diese Veränderungen, welche die Wirksamkeit des *Ferrum hydricum in aqua* beeinträchtigen, der Beobachtung leicht entziehen, so ist dasselbe in den seltenen Fällen, wo es zur Anwendung kommen soll, jedesmal erst frisch zu bereiten. Zu diesem Zwecke sind entsprechende Mengen von verdünnter Eisenoxydsulfatlösung und Magnesiamilch vorrätig zu halten, und erst vor dem Gebrauch miteinander zu mischen.

Ferrum oxydatum fuscum Pharm. germ., Ed. I.

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum siccum, Ferrum hydricum*, Eisenhydroxyd.

Darstellung. 80 Tle. Eisenoxydsulfatlösung vom spezif. Gew. 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ., Ed. II*, mit einem Gehalt von 10 Proz. Eisen) werden nach dem Verdünnen mit 500 Tln. destillierten Wassers unter Umrühren in einem dünnen Strahl in ein kaltes Gemisch aus 80 Tln. 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit und 200 Tln. Wasser gegossen. Das Ammoniak muß nach der vollständigen Mischung der beiden Lösungen ein wenig vorwalten, anderenfalls ist noch eine kleine Menge davon zuzusetzen:

$$\underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{6\,NH^4.OH} = \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{2\,Fe(OH)^3} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3\,(NH^4)^2SO^4}$$

Zweckmäßiger ist es, das Eisenhydroxyd unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse aus 80 Tln. Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 (mit einem Gehalt von 10 Proz. Eisen) darzustellen, da das hierbei gebildete Chlorammonium leichter auszuwaschen ist, als das Ammoniumsulfat.

Bei Darstellung größerer Mengen von Eisenhydroxyd dürfte es sich empfehlen, nicht die fertige Eisenoxydsulfatlösung, bezüglich Eisenchloridlösung anzuwenden, sondern dieselbe zu diesem Behufe erst zu bereiten (siehe dort). Eine vorherige Entfernung der im geringen Überschuß vorhandenen Salpetersäure ist zu diesem Zwecke nicht erforderlich.

Die Fällung der Eisenoxydsalzlösung durch Ammoniakflüssigkeit ist in der Weise zu vollziehen, daß man beide Lösungen im verdünnten Zustande und vollständig erkaltet zur Anwendung bringt. Ferner ist die Eisenlösung in die Ammoniakflüssigkeit hineinzugießen, da umgekehrt leicht Basisch-Eisenoxydsulfat, bzw. Eisenoxychlorid, welches durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, gebildet wird. Nach vollzogener Fällung des Eisenhydroxyds lasse man dasselbe absetzen, trenne die überstehende Flüssigkeit möglichst durch Dekantieren und rühre hierauf den Niederschlag mit einer neuen Quantität destillierten Wassers an. Diese Operationen sind so lange fortzusetzen, bis das ablaufende Waschwasser auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung nur noch eine schwache Reaktion auf Schwefelsäure (bezüglich mit Silbernitrat auf Chlor, bei Anwendung von Eisenchlorid) liefert. Alsdann sammle man den Niederschlag auf einem Kolatorium oder auf einem Spitzbeutel und wasche ihn nach dem Abtropfen noch so lange mit destilliertem Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit durchaus keine Schwefelsäure (bezüglich kein Chlor) mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag werde sodann durch Pressen möglichst von Wasser befreit und schließlich bei einer Temperatur von 25 bis 30° getrocknet.

Die Ausbeute an Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, beträgt theoretisch aus 80 Tln. Eisenoxydsulfatlösung oder aus 80 Tln. Eisenchloridlösung, je entsprechend einem Gehalt von 8 Tln. Eisen, 15,29 Tle.:

$$\underset{(55,9)}{Fe} : \underset{(106,9)}{Fe(OH)^3} = 8 : x; \quad x = 15,29.$$

Eigenschaften. Das nach der *Pharm. germ.*, *Ed. I*, offizinelle Eisenhydroxyd bildet ein rotbraunes, in Wasser unlösliches, neutral reagierendes Pulver, welches je nach der Temperatur, bei der es getrocknet worden ist, eine verschiedene Zusammensetzung bezüglich des Wassergehaltes besitzt. Ist das Präparat bei gewöhnlicher oder bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, so besteht es aus reinem Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$. In dem Maße, wie die zum Trocknen benutzte Temperatur steigt, verliert das Präparat an Wasser, so daß ein Gemisch von reinem Eisenhydroxyd und wasserärmeren, in verdünnter Salzsäure schwerer löslichen Eisenhydroxyden (s. oben) gebildet wird.

Bei der Bereitung und bei der Aufbewahrung nimmt das Eisenhydroxyd etwas Kohlensäure aus der Luft auf, so daß man bei dem Auflösen desselben in Salzsäure bisweilen eine schwache Gasentwickelung beobachtet. Nicht selten hält das Eisenhydroxyd auch kleine Mengen von Ammoniaksalzen zurück. Das durch Natriumhydroxyd oder durch Natriumcarbonat gefällte Eisenhydroxyd ist stets natronhaltig.

Prüfung. Das arzneilich angewendete Eisenhydroxyd sei in Salzsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist, leicht und vollständig ohne Aufbrausen in der Kälte löslich. Wasserärmeres Eisenhydroxyd löst sich in der Kälte nur sehr langsam auf. Die so erhaltene salzsaure Lösung zeige nach der Verdünnung mit der 20fachen Menge Wasser auf Zusatz von frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung sofort keine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz. Durch Chlorbaryumlösung werde die verdünnte (1 : 20), salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Behufs Prüfung auf Oxydulgehalt ist jedoch die Lösung des Präparates nur in der Kälte vorzunehmen, da beim Auflösen desselben in der Wärme stets eine geringe Reduktion stattfindet.

Chlorverbindungen. Die Lösung des Präparates in verdünnter Salpetersäure erleide nach der Verdünnung mit der 20fachen Menge Wasser

auf Zusatz von Silbernitratlösung, keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung.

Kupfer, Zink. Die salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds werde mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff geprüft (siehe Eisenpulver).

Ammoniaksalze. Erwärmt man 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates mit etwas Natronlauge, so mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar.

Alkalisalze. 1 bis 2 g des zu untersuchenden Eisenhydroxyds koche man mit Wasser aus, filtriere die Flüssigkeit und dampfe dieselbe alsdann auf einem Uhrglase ein: es hinterbleibe hierbei kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Eisensaccharat.

Syn.: *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, Eisenzucker, Eisenhydroxydsaccharat.

Geschichtliches. Das Eisensaccharat ist im Jahre 1868 gleichzeitig von Siebert und besonders von Köhler und Hornemann dargestellt worden.

Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit Zucker, Glycerin, Gummi, Weinsäure oder vielen anderen organischen, stark hydroxylhaltigen, nicht flüchtigen Verbindungen, so wird das Eisen aus einer derartigen Flüssigkeit durch Ammoniakflüssigkeit, durch Kali- oder Natronlauge oder durch Alkalicarbonate nicht als Eisenhydroxyd abgeschieden, da das Eisen sich mit jenen organischen Stoffen zu löslichen Verbindungen vereinigt, welche durch die meisten der gewöhnlichen Fällungsmittel keine Zerlegung erleiden. Zu diesen in Wasser löslichen Verbindungen gehört auch das Eisensaccharat oder der sogenannte Eisenzucker.

Darstellung. a) In einer geräumigen Porzellanschale oder in einem anderen geeigneten irdenen Gefäße übergieße man 8 Tle. grob gepulvertes, kristallisiertes Eisenoxydulsulfat mit so viel heißem Wasser, daß ein dünner Brei entsteht, dem man alsdann noch $1^1/_2$ Tle. konzentrierter, reiner Schwefelsäure zufügt. Hierauf erhitze man das Gemisch womöglich bis zum Kochen und setze dann zu demselben so viel rohe Salpetersäure (etwa $1^1/_2$ Tle.), als zur vollkommenen Überführung des Eisenoxydulsulfats in Eisenoxydsulfat erforderlich ist (vgl. die Darstellung von *Liqu. ferri sulfur. oxyd.*, S. 864).

Nachdem man sich von der Abwesenheit des Eisenoxydulsulfats überzeugt hat (s. S. 864), trage man unter beständigem Umrühren in die Eisenoxydlösung 8 Tle. grob gepulvertes, rohes, kristallisiertes Natriumcarbonat ein und füge schließlich, nachdem die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben ist, schnell noch 6 Tle. gepulverten Zucker zu. Die auf diese Weise entstandene dicke, rotbraune Masse ist hierauf unter beständigem Umrühren mit so viel konzentrierter Natronlauge zu versetzen, bis sie wieder flüssige Beschaffenheit angenommen hat, und dann das Gemisch ruhig stehen zu lassen, oder im Wasserbade gelinde zu erwärmen. Das Stehenlassen oder das gelinde Erwärmen setze man unter Umrühren so lange fort, bis eine vollkommen klare Lösung erzielt ist, welche auch bei der Verdünnung mit kaltem, destilliertem Wasser keine Trübung mehr erleidet. Sollte letzteres

Verhalten nach einiger Zeit nicht eintreten, so füge man allmählich noch kleine Mengen von Natronlauge zu. Die auf diese Weise schließlich erzielte klare Lösung von Eisensaccharat befreie man alsdann durch Auskristallisierenlassen von der Hauptmenge des gebildeten Natriumsulfats, indem man dieselbe einige Zeit an einem kühlen Orte beiseite stellt. Findet keine weitere Vermehrung der ausgeschiedenen Kristalle statt, so gieße man die überstehende braune Lösung von denselben ab, sammle die Kristalle auf einem Kolatorium und wasche sie, nach dem Abtropfen, mit wenig Wasser nach. Um aus der auf diese Weise gewonnenen Eisensaccharatlösung letzteres abzuscheiden, gieße man dieselbe unter Umrühren in einem dünnen Strahle derartig in die 25 fache Menge kochenden Wassers, daß letzteres nicht aus dem Kochen kommt, sammle hierauf den gebildeten, fast körnigen Niederschlag, nach dem vollständigen Absetzen, auf einem Kolatorium, lasse denselben abtropfen, trage ihn nochmals in kochendes Wasser ein, sammle ihn nach dem Absetzen von neuem auf dem Kolatorium und wasche ihn schließlich so lange mit heißem Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach alkalische Reaktion zeigt und anfängt, eine bräunliche Färbung anzunehmen. Zur Fällung des Eisensaccharats werde destilliertes Wasser oder Wasser, welches durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat von Calcium- und Magnesiumverbindungen befreit ist, verwendet; zum Auswaschen des Niederschlages benutze man destilliertes Wasser.

Das ausgewaschene, gut abgetropfte Eisensaccharat werde schließlich ausgepreßt und die so gewonnene Masse mit 6 Tln. Zuckerpulver zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben, mit Wasser nochmals zum Brei angerührt und abermals im Wasser- oder Luftbade eingedampft und ausgetrocknet. Es resultiert auf diese Weise ein Präparat von 20 bis 23 Proz. Eisen, welches durch Vermischen mit Zucker auf den gewünschten Eisengehalt gebracht werden kann. Zur Gewinnung des offizinellen, annähernd 3 Proz. Eisen enthaltenden Präparates mische man 100 Tle. desselben mit 560 Tln. Zucker (Hornemann).

b) Nach der *Pharm. germ., Ed. IV,* wird eine Lösung von 26 Tln. kristallisierten Natriumcarbonats in 150 Tln. Wasser zu einer Lösung von 30 Tln. *Liquor ferri sesquichlorati* vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 in 150 Tln. Wasser in der Weise zugesetzt, daß bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Ist die Fällung vollendet, so wird der Niederschlag zunächst durch Dekantieren, dann auf einem Kolatorium ausgewaschen, bis das Ablaufende durch Silbernitratlösung nur noch schwach opalisierend getrübt wird, und dann gelinde ausgedrückt. Hierauf vermischt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit 50 Tln. Zuckerpulver und bis zu 5 Tln. Natronlauge von 15 Proz., erwärmt im Dampfbade bis zur völligen Lösung, verdampft unter Umrühren zur Trockne und verreibt den Rückstand mit so viel Zuckerpulver, daß das Gewicht der Gesamtmenge 100 Tle. beträgt.

Durch den Zusatz von Natriumcarbonat wird aus der Eisenoxydsulfat- oder der Eisenchloridlösung zunächst natronhaltiges Eisenhydroxyd abgeschieden, welches sich bei Gegenwart von Natronlauge mit Zucker zu einem wasserlöslichen, stark natronhaltigen Eisenhydroxydsaccharat vereinigt. Wird nach a) die braune alkalische Lösung dieses Saccharats in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein zuckerarmes, in Wasser, bezüglich in verdünnten Salzlösungen unlösliches, schwach natronhaltiges Eisenhydroxydsaccharat von wechselnder Zusammensetzung aus [92 bis 95 Tle. $Fe(OH)^3$ verbunden mit 5 bis 8 Tln. Rohrzucker]. Letzteres besitzt jedoch im feuchten Zustande, nach dem Auswaschen mit Wasser, die

Fähigkeit, beim Eindampfen mit Zucker sich mit letzterem zu verbinden und hierdurch ein zuckerreicheres, wasserlösliches, schwach natronhaltiges Eisenhydroxydsaccharat zu liefern. Die schlechtweg als Eisensaccharate bezeichneten Handelspräparate sind als Gemenge letzterer Verbindungen mit wechselnden Quantitäten Rohrzuckers zu betrachten. Das offizinelle, nach b) bereitete Eisensaccharat besitzt naturgemäß einen größeren Gehalt an Natron, als das nach a) dargestellte.

Eigenschaften. Das offizinelle Eisensaccharat bildet ein braunrotes Pulver von süßem, schwach eisenartigem Geschmack. In Wasser löst sich dasselbe zu einer braunroten, schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf, aus der sich weder durch Verdünnung mit Wasser, noch beim Kochen Eisenhydroxyd abscheidet. Das nach a) bereitete Eisensaccharat zeigt die gleichen Eigenschaften, besitzt jedoch kaum alkalische Reaktion. Seiner chemischen Natur nach stellt sich das Eisensaccharat den als „Saccharate" bezeichneten salzartigen Verbindungen zur Seite, welche der Rohrzucker in seiner Eigenschaft als achtatomiger Alkohol mit gewissen Basen einzugehen vermag (vgl. II. organ. Teil). Dasselbe ist zu betrachten als ein mehr oder minder schwach natriumhaltiges Additionsprodukt von x Mol. Eisenhydroxyd und y Mol. Rohrzucker: $x\,Fe(OH)^3 + y\,C^{12}H^{22}O^{11}$, einer Formel, in der x und y bisher nicht näher bekannte Werte repräsentieren. Das Eisensaccharat enthält außer wechselnden Mengen mechanisch beigemengten Natriumcarbonats oder Ätznatrons auch eine kleine Quantität anscheinend chemisch gebundenen Natrons [1,5 Tle. Na^2O, oder weniger, auf 100 Tle. $Fe(OH)^3$], welches für die dauernde Löslichkeit des eigentlichen Eisensaccharats: $x\,Fe(OH)^3 + y\,C^{12}H^{22}O^{11}$, in Wasser erforderlich ist.

Ein alkalifreies Eisensaccharat der Formel $x\,Fe(OH)^3 + y\,C^{12}H^{22}O^{11}$ wird als eine braune, in Wasser und in konzentriertem Zuckersirup lösliche Masse erhalten durch Erhitzen von reinem, frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit Rohrzucker, bei Luftabschluß im Dampfbade. Ein solches Eisensaccharat verliert jedoch sehr bald seine klare Löslichkeit im Wasser. Wird demselben dagegen ein geringer Zusatz von Natronlauge gemacht, so wird es hierdurch, infolge der Überführung in natronhaltiges Eisensaccharat, dauernd wasserlöslich.

Die wässerige Lösung des nach a) und b) bereiteten Eisensaccharats zeigt gegen Reagenzien ein wesentlich anderes Verhalten, als die Lösungen der gewöhnlichen Eisenoxydsalze, indem in der Eisensaccharatlösung das Eisen durch eine große Anzahl der gebräuchlichen Eisenoxydreagenzien nicht nachgewiesen werden kann. Dieses Verhalten findet, ebenso wie die tief braunrote Färbung der wässerigen Lösung, eine Erklärung darin, daß letztere keine Ferriionen: $Fe^{\cdots}$, sondern das Eisensaccharat im nicht ionisierten Zustande, zum Teil vielleicht auch als komplexe Eisen-Zuckerionen enthält. Infolgedessen veranlassen z. B. die Lösungen der phosphorsauren, kohlensauren, arsensauren, benzoesauren, bernsteinsauren Alkalien keine Fällungen. Ferrocyankaliumlösung ruft keine blaue Fällung von Berlinerblau hervor, Rhodan-

kaliumlösung bewirkt keine blutrote Färbung von Rhodaneisen, ebensowenig veranlaßt Gerbsäurelösung eine blauschwarze Färbung. Schwefelammonium scheidet dagegen alles Eisen aus den Lösungen des Eisensaccharats in Gestalt von Schwefeleisen ab.

Fügt man zu der Lösung des Eisensaccharats eine kleine Menge eines neutralen Salzes der Jod-, Brom-, Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure, der Jodsäure, der Chlorsäure, der Schwefelsäure, der unterschwefligen Säure, der Salpetersäure usw., so erfolgt beim Kochen und Verdünnen der Mischung sofortige, beim Stehenlassen der konzentrierten Mischung bei gewöhnlicher Temperatur, allmähliche Abscheidung des gesamten Eisengehaltes in Gestalt von wasserunlöslichem Eisensaccharat.

Konzentrierte Mineralsäuren, ebenso konzentrierte organische Säuren bewirken zunächst eine Abscheidung und hierauf allmählich eine Überführung des Eisensaccharats in gewöhnliches Eisenoxydsalz, ein Vorgang, der sich einesteils durch die allmähliche Entfärbung der Mischung, anderenteils aber auch dadurch kundtut, daß das schließlich als Ferriionen: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, vorhandene Eisen wieder durch die gewöhnlichen Eisenoxydsalzreagenzien nachweisbar wird.

Auch Bitterstoffe, wie Salicin, Digitalin usw., Alkaloide, besonders die des Opiums, auch ätherische Öle, scheiden aus der Eisensaccharatlösung wasserunlösliches Eisensaccharat ab.

Das offizinelle Eisensaccharat werde in wohlverschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Prüfung des offizinellen Eisensaccharats gibt sich durch die vollständige Löslichkeit des Präparates in Wasser, durch das Klarbleiben der wässerigen Lösung beim Kochen, sowie durch das im vorstehenden beschriebene Verhalten desselben gegen Natriumcarbonat- und Ferrocyankaliumlösung zu erkennen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf eine Ermittelung des Eisengehaltes. Die *Pharm. germ., Ed. IV*, läßt ein Eisensaccharat von einem Gehalt von nahezu 3 Proz. metallischen Eisens zur Anwendung gelangen.

Um den Gehalt des Eisensaccharats an metallischem Eisen gewichtsanalytisch zu bestimmen, wäge man, je nach dem schwächeren oder stärkeren Gehalt daran, 1 bis 2 g genau ab, löse in Wasser und versetze die klare Flüssigkeit mit einer zur vollständigen Fällung ausreichenden Menge Schwefelammonium. Nachdem das gebildete Schwefeleisen sich klar abgesetzt hat, sammle man dasselbe auf einem Filter und wasche es, gut bedeckt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des vorhandenen Zuckers aus. Hierauf werde das auf diese Weise erhaltene, gut ausgewaschene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert, mit Ammoniak gefällt, das abgeschiedene Eisenhydroxyd, wie S. 812 erörtert, als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht und auf metallisches Eisen umgerechnet.

Zu der wesentlich einfacheren maßanalytischen Bestimmung des Eisens im offizinellen Eisensaccharat löse man 1 g desselben unter gelindem Erwärmen in 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf, verdünne die Lösung, nachdem die braunrote Färbung vollständig verschwunden und an deren Stelle die gelbliche Farbe des Eisenoxydsulfats getreten ist, mit 10 ccm Wasser und füge alsdann einen oder mehrere Tropfen Kaliumpermanganat-

lösung (5 : 1000) zu, um das, namentlich in frischen Präparaten, bisweilen in geringer Menge vorhandene Eisenoxydulsalz zu oxydieren (bis die Rotfärbung nur langsam wieder verschwindet). Der erkalteten, klaren, blaßgelblichen Flüssigkeit setze man hierauf 1 bis 2 g Jodkalium zu und lasse die Mischung, gut bedeckt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Schließlich werde die Menge des ausgeschiedenen Jods mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator (vgl. S. 287), maßanalytisch bestimmt.

Unter Berücksichtigung nachstehender Gleichungen:

$$Fe^2(SO^4)^3 + 2KJ = 2FeSO^4 + 2J + K^2SO^4$$
$$(339{,}8 = 111{,}8\ Fe) \qquad\qquad (254)$$
$$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) + 2J = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$
$$(496) \qquad\qquad (254)$$

entspricht je 1 ccm der zur Titration verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung [24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$ zu 1000 ccm] 0,00559 g metallischen Eisens.

Angenommen, 1 g Eisensaccharat habe nach obigen Angaben 5,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würde dasselbe 5,4 × 0,00559 = 0,03018 g Fe oder 3,018 Proz. Fe enthalten. Nach der *Pharm. germ., Ed. IV*, sollen hierzu 5 bis 5,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalt von 2,795 bis 2,973 Proz. Fe, verbraucht werden.

Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4.

Molekulargewicht: 231,7 *(230,02 H = 1)*.

(In 100 Tln., Fe: 72,37, O: 27,63.)

Das Eisenoxyduloxyd findet sich in der Natur als Magneteisenstein oder Magnetit in schwarzen, stark glänzenden, regulären Oktaedern, sowie in körnig-kristallinischen und in derben Massen. Künstlich erhält man die Verbindung in kleinen metallglänzenden Oktaedern, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Eisenoxyduloxyds beträgt 5,168 bis 5,18, das des Hammerschlages 5,46. Das natürlich vorkommende und auch das künstlich dargestellte Eisenoxyduloxyd ist schmelzbar und besitzt magnetische Eigenschaften (natürliche Magnete).

In konzentrierter Salzsäure löst sich das Eisenoxyduloxyd zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure undurchsichtige, gelbe, zerfließliche Kristalle von Ferroferrichlorid: $Fe^3Cl^8 + 18H^2O$, ausscheiden. Beim Glühen geht das Eisenoxyduloxyd in Eisenoxyd über.

Die früher als *Ferrum oxydulatum nigrum*, ferner als Eisenmohr, *Aethiops martialis*, arzneilich angewendeten Präparate bestanden aus mehr oder minder reinem Eisenoxyduloxyd. Dasselbe gilt von dem Eisenhammerschlag, welcher sich als Oxydationsprodukt beim Glühen des Eisens an der Luft in dünner Schicht auf der Oberfläche desselben bildet und beim Schlagen mit dem Hammer in dünnen Blättchen davon abspringt.

Der Eisenmohr der früheren Pharmakopöen wurde durch Glühen von Eisenoxyd, welches mit Olivenöl getränkt war, in bedeckten Tiegeln bereitet. Den *Aethiops martialis* von Lemery dagegen gewann man durch Befeuchten von Eisenfeile mit Wasser und zeitweiliges Abschlämmen des unter Entwickelung von Wasserstoff gebildeten Eisenoxyduloxyds.

Ferrum oxydulatum oxydatum: $Fe^3O^4 + H^2O$.

Molekulargewicht: 249,7 *(247,9 H = 1)*.

(In 100 Tln.: Fe: 67,16, O: 25,63, H^2O: 7,21.)

Syn.: *Ferrum oxydulatum nigrum, Aethiops martialis,* Eisenmohr.

Darstellung. Eine Lösung von 8 Tln. reinen Eisenvitriols in 240 Tln. Wasser werde mit 32 Tln. Ferrisulfatlösung vom spezif. Gew. 1,428 bis 1,430 (*Liquor ferri sulphurici oxydati Pharm. germ., Ed. II,* mit einem Gehalt von 10 Proz. Eisen) oder mit 32 Tln. *Liquor ferri sesquichlorati* vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 gemischt und unter Umrühren in ein Gemisch aus 48 Tln. 10 proz. Ammoniakflüssigkeit und 96 Tln. Wasser gegossen. Die schwach ammoniakalische Mischung — sollte dieselbe nicht ammoniakalisch sein, so ist noch etwas verdünnte Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen — ist hierauf so lange zu kochen, bis der Niederschlag schwarz und pulverig erscheint (Wöhler):

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO^4} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{8\,NH^4.OH} + x\,H^2O$$

$$= \underset{\text{Eisenoxyduloxydhydrat}}{[Fe^3O^4 + x\,H^2O]} + \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{4(NH^4)^2SO^4} + 4\,H^2O$$

Hierauf werde der Niederschlag gesammelt, mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr liefert, und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so gewonnene Präparat bildet ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, magnetisches Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $Fe^3O^4 + H^2O$ entspricht.

Die Ausbeute hieran wird unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse etwa 7 Tle. betragen. Die Prüfung des *Ferrum oxydulatum nigrum* ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des *Ferrum oxydatum fuscum.*

Eisensäure: H^2FeO^4. Die Eisensäure ist bisher im freien Zustande nicht dargestellt worden, da sie bei der Ausscheidung aus ihren Salzen sofort in Eisenhydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Das eisensaure Kalium: K^2FeO^4, wird gebildet beim Erhitzen von Eisenfeile mit dem doppelten Gewicht Salpeter oder durch Einleiten von Chlor in konzentrierte Kalilauge, in welcher frisch gefälltes Eisenhydroxyd suspendiert ist (Frémy). Durch Verdunsten der roten Lösung im Vakuum kann das Salz in kleinen, tiefroten Kristallen, welche isomorph mit dem Kaliumsulfat, Kaliumchromat und Kaliummanganat sind, erhalten werden.

Zur Darstellung des eisensauren Kaliums werden 80 bis 90 g frisch gefälltes, abgepreßtes Eisenhydroxyd mit 80 g Wasser angerührt und mit 50 g festem Kalihydrat versetzt. In die erkaltete Mischung werden hierauf allmählich 50 g Brom eingetragen und alsdann, unter guter Kühlung, darin festes Ätzkali bis zur Sättigung aufgelöst. Nach abermaligem Zusatz von 20 g Kalihydrat ist die Masse vorsichtig auf 60° C zu erwärmen und nach einer halben Stunde erkalten zu lassen. Die ausgeschiedene schwarze Masse ist hierauf auf porösen Tonplatten abzupressen, durch Anreiben mit Alkohol von 96 Proz. von Ätzkali und durch Lösen in wenig Wasser und sofortiges Eingießen dieser Lösung in viel Alkohol von 95 Proz. von Bromkalium zu befreien (L. Moeser).

Das eisensaure Kalium bildet ein schwarzrotes, wenig hygroskopisches Pulver, welches sich in Wasser mit dunkelroter Farbe löst. Die konzentrierte

Lösung zersetzt sich rasch unter Entwickelung von Sauerstoff, die verdünnte Lösung ist von größerer Haltbarkeit.

Chlorbaryum ruft in der Lösung des eisensauren Kaliums einen purpurroten Niederschlag von eisensaurem Baryum hervor. Eine Lösung von eisensaurem Calcium wird erhalten, wenn man etwas Eisenchlorid zu Chlorkalk hinzusetzt und dann mit Wasser kocht.

c) Verbindungen des Eisens mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1. Oxydul- oder Ferrosalze.

In diesen Salzen, deren wässerige Lösungen die blaßgrün gefärbten, zweiwertigen Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ enthalten (s. S. 810), fungiert das Eisen als ein zweiwertiges Element: $\overset{II}{Fe}$ (vgl. S. 798).

Ferrosulfit: $\overset{II}{Fe}SO^3 + 3H^2O$, entsteht neben Ferrothiosulfat: FeS^2O^3, beim Lösen von Eisenpulver in wässeriger, schwefliger Säure. Beim Stehen dieser Lösung scheidet es sich in grünlichen, wenig beständigen Kristallen aus. Auch durch Lösen von Ferrocarbonat oder von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in überschüssiger, wässeriger, schwefliger Säure wird es neben Ferrosulfat gebildet.

Ferrosulfat: $\overset{II}{Fe}SO^4 + 7H^2O$.

Molekulargewicht: 277,9 *(276 H = 1; 278,06 O = 16)*.

(In 100 Tln., Fe: 20,10, S: 11,53, O: 23,02, H^2O: 45,35 oder FeO: 25,84, SO^3: 28,81, H^2O: 45,35.)

Syn.: Schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol.

Geschichtliches. Der Eisenvitriol war in mehr oder minder reinem Zustande bereits im Altertum bekannt und fand zu verschiedenen Zwecken Verwendung. Häufig wurde derselbe jedoch mit Kupfervitriol und mit Alaun verwechselt. Geber (8. Jahrh.) und Albertus Magnus (13. Jahrh.) scheinen jedoch von dem Eisenvitriol schon eingehendere Kenntnisse gehabt zu haben. Die Bereitungsweise desselben aus Eisen lehrte Basilius Valentinus (15. Jahrh.), die aus Schwefelkies Agricola (16. Jahrh.) kennen.

Das Ferrosulfat kommt unter dem Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol und Kupferwasser im Handel vor und findet im rohen Zustande zu einer Reihe von technischen Zwecken Verwendung, so z. B. in der Färberei, der Gerberei, zur Darstellung von Tinte, als Desinfektionsmittel usw. Das Salz findet sich auch in der Natur fertig gebildet vor (in Moorböden), entstanden durch Verwitterung von Eisenkiesen: Melanterit.

Roher Eisenvitriol.

Ferrum sulphuricum crudum, Vitriolum martis crudum.

Der rohe Eisenvitriol wird als Nebenprodukt bei manchen chemischen Operationen gewonnen, so z. B. bei der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer (s. dort), bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure (s. S. 197) usw. Auch aus geröstetem Schwefelkies, ebenso aus den bei der Schwefelsäurefabrikation (s. S. 208) und bei der Schwefelfabrikation (s. S. 185) zurückbleibenden schwefelärmeren, sogenannten

abdestillierten Kiesen, läßt sich leicht Eisenvitriol gewinnen, wenn man dieselben im angefeuchteten Zustande längere Zeit an der Luft liegen läßt und die Masse auslaugt, sobald durch Oxydation sich eine genügende Menge von Eisenoxydulsulfat gebildet hat. Endlich gewinnt man auch Eisenvitriol durch einfaches Auslaugen der von selbst verwitterten Eisenkiese.

Große Mengen von rohem Eisenvitriol werden auch künstlich durch Auflösen von Eisenabfällen usw. in verdünnter roher Schwefelsäure dargestellt, die ihrerseits zuvor zu anderen Zwecken, wie z. B. zur Reinigung von Petroleum oder von Solaröl, zum Trocknen von Gasen, zur Ätherdarstellung, gedient hat.

Der rohe Eisenvitriol ist kein reines Ferrosulfat, sondern enthält, je nach der Gewinnungsweise, bisweilen größere oder geringere Mengen von Magnesium-, Mangan-, Zink-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, sowie von Basisch-Eisenoxydsulfat.

Der rohe Eisenvitriol werde in möglichst durchsichtigen, grünen, trockenen Kristallen zur Anwendung gebracht. Er löse sich in 5 Tln. Wasser zu einer blaugrünen Flüssigkeit, welche möglichst wenig durch ausgeschiedenes Basisch-Eisenoxydsulfat getrübt und auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nur wenig gebräunt wird (Kupfer).

Reiner Eisenvitriol.

Ferrum sulphuricum purum, Vitriolum martis purum.

Darstellung. 30 Tle. englischer Schwefelsäure werden unter Umrühren mit 120 Tln. destillierten Wassers gemischt, das Gemisch 24 Stunden beiseite gestellt, alsdann klar von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abgegossen und die letzten trüben Anteile desselben filtriert. Die auf diese Weise gewonnene verdünnte Schwefelsäure gieße man auf 20 Tle. Eisendrehspäne, welche sich in einem Kolben oder in einer Schale befinden. Sobald die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nachläßt, erwärme man das Gefäß im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufgehört hat:

Fe	+	H^2SO^4	+	$7H^2O$	=	$(FeSO^4 + 7H^2O)$	+	$2H$
Eisen		Schwefelsäure		Wasser		Eisenoxydulsulfat		Wasserstoff.
(55,9)		(98)				(277,9)		

Die heiße Eisenvitriollösung ist sodann durch ein mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtetes Filter in ein Gefäß, welches ein Gemisch aus 0,8 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1,6 Tln. Wasser enthält, zu filtrieren und hierauf zur Kristallisation beiseite zu stellen. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden gieße man die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Kristallen ab und dampfe dieselbe im Wasserbade ein, um sie von neuem zur Kristallisation beiseite zu stellen. Letztere Operationen sind jedoch nur so lange fortzusetzen, als sich noch wohl ausgebildete, blaugrüne Kristalle abscheiden. Die letzte Mutterlauge werde verworfen. Anstatt die Mutterlauge weiter einzudampfen, kann man derselben auch wieder reine Schwefelsäure und etwas Wasser zufügen und sie alsdann auf eine neue Portion Eisendrehspäne gießen, um letztere damit aufs neue bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung zu erwärmen. Die auf diese Weise abermals gesättigte Eisenvitriollösung werde ebenfalls heiß in etwas verdünnte Schwefelsäure — $^1/_{25}$ der neu zugesetzten konzentrierten Schwefelsäure enthaltend — filtriert und sodann der Kristallisation überlassen. Dieselbe Operation läßt sich mit überschüssigem Eisen mehrfach wiederholen. Die so gewonnenen

Kristalle von Eisenoxydulsulfat werden nach dem Zerbröckeln auf einem Trichter, welcher lose mit einem Glasstabe verstopft ist, gesammelt und nach dem vollständigen Abtropfen mit Alkohol von 90 Proz. behandelt. Zu diesem Behufe verschließe man den Trichter unten mit einem Kork und gieße so viel Alkohol in denselben, daß die darauf befindlichen Kristalle vollständig davon bedeckt werden. Nach Verlauf mehrerer Stunden entferne man den Kork, lasse den Alkohol möglichst abfließen und breite die Kristalle auf Fließpapier im Sonnenlichte aus, um sie schließlich im vollkommen lufttrockenen Zustande in gut verschließbare Gefäße zu bringen.

Der Zusatz freier Schwefelsäure zu der filtrierten Eisenvitriollösung verzögert die Oxydation derselben. Die Behandlung der gut abgetropften Eisenvitriolkristalle mit Alkohol bezweckt die Entfernung des etwa an der Oberfläche derselben gebildeten Eisenoxydsulfats, welches von dem Alkohol gelöst wird; gleichzeitig wird hierdurch die Haltbarkeit des Präparates bedeutend erhöht. Die theoretische Ausbeute an kristallisiertem Eisenoxydulsulfat: $FeSO^4 + 7H^2O$, beträgt aus 20 Tln. Eisen 99,4 Tle.:

$$\underset{(55,9)}{Fe} : \underset{(277,9)}{FeSO^4 + 7H^2O} = 20 : x; \quad x = 99,4.$$

In praxi wird die Ausbeute weniger betragen, da das angewendete Eisen nie rein ist und die letzten Mutterlaugen keine brauchbaren Kristalle mehr liefern.

Eigenschaften. Das reine Eisenoxydulsulfat bildet durchsichtige, blaugrüne Kristalle des monoklinen Systems von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmack. Berührt man eine übersättigte Eisenvitriollösung mit einem Kristall von Zinkvitriol, so scheiden sich rhombische Kristalle: $FeSO^4 + 7H^2O$, aus; wendet man unter den gleichen Bedingungen Kupfervitriol an, so resultieren trikline Kristalle: $FeSO^4 + 5H^2O$ (Lecoq de Boisbaudran). Das normal kristallisierte Salz löst sich bei 15° in 1,43 Tln. Wasser, bei 100° in 0,3 Tln.; in Alkohol und in Äther ist dasselbe unlöslich. Das spezifische Gewicht des Eisenoxydulsulfats beträgt 1,9. Beim Liegen an trockener Luft verwittern die Kristalle des Eisenvitriols bei 30 bis 40° und überziehen sich infolgedessen mit einer weißen Schicht wasserärmeren Salzes. Bei 100° getrocknet, verliert das kristallisierte Salz nur 6 Mol. Wasser, das siebente Molekül geht erst bei 300° weg. Das wasserfreie Salz besitzt eine weiße Farbe, färbt sich aber bei Berührung mit Wasser wieder grün. Beim Liegen an feuchter Luft nimmt der wasserfreie Eisenvitriol allmählich wieder 6 Mol. Wasser auf. Im feuchten Zustande absorbieren die Kristalle des Eisenvitriols Sauerstoff aus der Luft und bekleiden sich infolgedessen mit einer gelbbraunen Schicht von Basisch-Eisenoxydsulfat. Ähnlich verhält sich auch die wässerige Lösung derselben.

Bei Glühhitze wird das wasserfreie Salz zerlegt in Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid (siehe Pyroschwefelsäure S. 220).

Das reine Eisenoxydulsulfat besitzt ebenso wie seine Auflösung in luftfreiem Wasser kaum eine saure Reaktion. Erst in dem Maße, wie durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Eisenoxydulsulfat Basisch-

Eisenoxydsulfat gebildet wird, tritt eine mehr oder minder stark saure Reaktion, bedingt durch einen Gehalt an freier Schwefelsäure, ein, z. B.

$$2(FeSO^4 + 7H^2O) + O = Fe^2\begin{cases}SO^4\\(OH)^4\end{cases} + H^2SO^4 + 11H^2O.$$

Verdunstet man eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Eisenoxydulsulfat im luftleeren Raume, so erhält man zunächst normale Kristalle, welche 7 Mol. Kristallwasser enthalten, allmählich scheiden sich jedoch auch Kristalle mit 5 Mol. und schließlich solche mit 4 Mol. Kristallwasser aus. Bei dem Verdunsten von Eisenvitriollösungen, die mit sehr viel freier Schwefelsäure versetzt sind, entstehen unter Umständen sogar noch wasserärmere Salze, welche nur 2, bezüglich 3 Mol. Kristallwasser enthalten.

Mit Zink- und Magnesiumsulfat, ebenso auch mit Kupfersulfat (siehe dort) vereinigt sich das Ferrosulfat zu isomorphen Kristallmischungen. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums verbindet sich das Ferrosulfat zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, z. B. $FeSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$; $FeSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$; $FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. Letztere Verbindungen entstehen beim Eindampfen der wässerigen Auflösung gleicher Moleküle der Komponenten zur Kristallisation.

Konzentrierte Schwefelsäure (9 Vol.) scheidet aus konzentrierter Eisenvitriollösung (1 Vol.) ein weißes, wenig beständiges Pulver von Ferropyrosulfat: FeS^2O^7, aus.

Spezifisches Gewicht wässeriger Ferrosulfatlösung bei 15° C (Gerlach):

Proz. $FeSO^4 + 7H^2O$	5	10	15	20	25	30	35	40
Spezif. Gew.	1,027	1,054	1,082	1,112	1,143	1,174	1,206	1,239

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Eisenvitriols ergibt sich zunächst durch die blaugrüne Farbe der Kristalle; ein grasgrün oder gelbgrün gefärbtes Präparat enthält stets beträchtlichere Mengen von Eisenoxydsalz. In Wasser sei das Salz zu einer nur sehr wenig trüben, auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure sich vollkommen klärenden, blaugrün gefärbten Flüssigkeit löslich.

Die im Verhältnis von 1 : 2 in luftfreiem Wasser bereitete Eisenvitriollösung zeige nur sehr schwach saure Reaktion.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in der zweifachen Menge Wassers (aus etwa 1 g bereitet) zeige auf Zusatz eines gleichen Volums gesättigten Schwefelwasserstoffwassers nur eine sehr geringe weißliche Trübung von Schwefel, der infolge eines Gehalts an Oxydsalz abgeschieden wird:

$$\underset{\text{Eisenoxydsulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + H^2S = H^2SO^4 + S + \underset{\text{Eisenoxydulsulfat.}}{2FeSO^4}$$

Eine mehr oder minder starke Braunfärbung würde auf die Anwesenheit von Kupfer oder Blei hinweisen. Eine andere, aus etwa 2 g des zu prüfenden Salzes bereitete Lösung werde mit Salpetersäure oxydiert und alsdann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Das Filtrat sei vollkommen farblos — Kupfergehalt zeigt sich durch eine bläuliche Färbung an — und erleide auf Zusatz von Schwefelammoniumlösung keine Trübung oder Fällung: Zink, Kupfer. Ein anderer

Teil dieses ammoniakalischen Filtrats werde mit Natriumphosphatlösung versetzt; es trete auch nach längerem Stehen keine kristallinische Abscheidung ein: Magnesiumsalz. Ein dritter Teil des ammoniakalischen Filtrats werde zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht; derselbe verflüchtigt sich vollständig, wenn das Präparat keine Alkalisalze usw. enthält.

Zur Bestimmung des Gehalts an $[FeSO^4 + 7H^2O]$ im Eisenvitriol wäge man eine Durchschnittsprobe desselben (0,5 bis 1 g) genau ab, löse sie in verdünnter Schwefelsäure (20 bis 30 ccm) und versetze die mit der sechs- bis siebenfachen Menge ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser verdünnte Lösung mit so viel titrierter Kaliumpermanganatlösung (s. dort), bis eine bleibende blaßrosa Färbung eintritt. Nach der Gleichung:

$$\underset{(2779)}{10(FeSO^4 + 7H^2O)} + \underset{(316,2)}{2KMnO^4} + 8H^2SO^4$$
$$= 5[Fe^2(SO^4)^3] + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 78H^2O$$

entsprechen 316,2 g $KMnO^4$ 2779 g $(FeSO^4 + 7H^2O)$.

Zur jodometrischen Bestimmung des Eisenvitriols versetze man obige Lösung von 0,5 bis 1 g desselben in 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) bis zur bleibenden Rotfärbung und beseitige letztere wieder durch eine Spur Weinsäure oder Zucker. Der klaren, farblosen Lösung setze man alsdann 1 bis 2 g Jodkalium zu, lasse die Mischung, gut bedeckt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriere schließlich das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator (vgl. S. 287). Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,00559 g Fe (s. S. 850) oder 0,02779 g $[FeSO^4 + 7H^2O]$.

Durch Alkohol präzipitierter Eisenvitriol.

*Ferrum sulphuricum alcoholisatum s. alcoholo praecipitatum, **Ferrum sulphuricum** Pharm. germ., **Ed. IV.***

Darstellung. Zur Darstellung des durch Alkohol präzipitierten Eisenvitriols wird die frisch aus 20 Tln. Eisen bereitete Ferrosulfatlösung (siehe S. 853) durch ein mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtetes Filter direkt in 300 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz., unter Umrühren, filtriert. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Eisenvitriols trenne man möglichst bald die überstehende Flüssigkeit durch Abgießen, sammle dann den Kristallbrei auf einem mit Alkohol durchfeuchteten Filter und wasche denselben nach dem Abtropfen noch so lange mit Alkohol von 90 bis 91 Proz. aus, bis Lackmuspapier von dem Abtropfenden nicht mehr gerötet wird. Der so gewonnene Kristallbrei von Eisenoxydulsulfat werde gepreßt und sodann bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier, unter häufigem Umwenden desselben, so lange (am besten im direkten Sonnenlicht) getrocknet, bis kein Geruch nach Alkohol mehr wahrzunehmen ist und das Präparat an trockenem Fließpapier nicht mehr haftet. Hierauf werde es in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das so bereitete, bläulichweiße Kristallmehl von Eisenvitriol entspricht in seiner Zusammensetzung ebenfalls der Formel $FeSO^4 + 7H^2O$. Es zeichnet sich vor dem kristallisierten Eisenvitriol durch eine größere Haltbarkeit aus. Die Prüfung dieses Präparats ist wie die des kristallisierten Eisenvitriols auszuführen.

Entwässerter Eisenvitriol.

Ferrum sulphuricum siccum Pharm. germ., Ed. IV.

Darstellung. Eine beliebige Menge Eisenoxydulsulfats werde zu einem groben Pulver zerrieben und zwischen Fließpapier in dünner Schicht an einem etwa 30° warmen Orte ausgebreitet, bis die Kristallpartikelchen oberflächlich verwittert sind. Eine Wärme über 40° ist zu vermeiden, da sonst das Salz zusammenbackt. Den in der angegebenen Weise teilweise entwässerten Eisenvitriol erwärme man schließlich noch unter zeitweiligem Umrühren in einer Porzellanschale im Wasserbade auf etwa 100°, bis er sich in eine weißliche Masse verwandelt hat. Hierauf zerreibe man das Präparat zu einem feinen Pulver und bewahre es in wohl verschlossenen Gefäßen auf.

Auch durch direktes Erhitzen des durch Alkohol präzipitierten Ferrosulfats in einer Porzellanschale zunächst bei 30 bis 40° und schließlich auf dem siedenden Wasserbade, bis ein Gewichtsverlust von 35 bis 36 Proz. eingetreten ist, läßt sich der entwässerte Eisenvitriol darstellen.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise dargestellte Salz entspricht frisch bereitet der Zusammensetzung $FeSO^4 + H^2O$, dasselbe enthält somit nur noch 1 Mol. oder 10,6 Proz. Kristallwasser. Der entwässerte Eisenvitriol bildet ein grünlichweißes Pulver, welches in Wasser langsam, aber vollständig löslich ist.

100 g kristallisierten Eisenvitriols liefern 61,13 g dieses entwässerten Salzes:

$$\underset{(277,9)}{(FeSO^4 + 7\,H^2O)} : \underset{(169,9)}{(FeSO^4 + H^2O)} = 100 : x; \quad x = 61,13.$$

Die Prüfung des *Ferrum sulphuricum siccum* ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des *Ferrum sulphuricum cryst.* Nach der *Pharm. germ., Ed. IV*, soll es mindestens 82,02 Proz. $FeSO^4$ enthalten. 0,2 g des Präparats sollen bei der jodometrischen Bestimmung (s. oben) mindestens 10,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbrauchen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,00559 g Fe = 0,01519 g $FeSO^4$).

Ammonium-Ferrosulfat: $\overset{II}{Fe}SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O$.

Molekulargewicht: 391,9 (*389,34 H = 1; 392,23 O = 16*).

(In 100 Tln., Fe: 14,25, NH^3: 8,69 oder FeO: 18,33, $(NH^4)^2O$: 13,29, SO^3: 40,82, H^2O: 27,56.)

Syn.: *Ferro-ammonium sulphuricum, Ferrum sulphuricum ammoniatum*, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, Ferro-Ammoniumsulfat.

Darstellung. 100 Tle. reinen Eisenvitriols und 47,5 Tle. Ammoniumsulfat werden nach Zusatz von 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure in 200 Tln. heißen Wassers gelöst, die Lösung filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fließpapier zu trocknen. Durch Abdampfen der von den Kristallen getrennten Mutterlauge kann eine zweite Kristallisation erzielt werden. An Stelle von 47,5 Tln. trockenen Ammoniumsulfats kann man auch 123 Tle. Ammoniaklösung von 10 Proz. NH^3 mit verdünnter Schwefelsäure neutralisieren und in dieser Flüssigkeit

unter Anwendung von Wärme 100 Tle. reinen Eisenvitriols und 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure auflösen.

Zur Darstellung des Ammonium-Ferrosulfats für maßanalytische Zwecke empfiehlt Fresenius folgendes Verfahren. Ein Gemisch aus 2 Tln. Wasser und 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure werde in zwei gleiche Teile geteilt, der eine Teil mit einem mäßigen Überschuß von metallischem Eisen (auf 3 Tle. H^2SO^4 2 Tle. Eisennägel) bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung erwärmt und der andere Teil mit pulverisiertem Ammoniumcarbonat in der Wärme neutralisiert. Beide Lösungen werden hierauf heiß, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, gesondert durch Filter filtriert, die mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, sodann gemischt und bis zum Erkalten umgerührt. Nach mehrstündigem Stehen werde hierauf das ausgeschiedene bläulichweiße Kristallpulver auf einem Saugfilter gesammelt, durch Absaugen von Mutterlauge möglichst befreit und mit einem Gemisch aus 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser wenig nachgewaschen. Alsdann werde das kristallinische Pulver zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur so lange getrocknet, bis es auf einem trockenen Uhrglase nicht mehr anhaftet, und schließlich in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Die Lösung dieses Salzes in Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, werde durch Rhodankalium nicht rot gefärbt.

Eigenschaften. Das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat bildet grünliche, luftbeständige, monokline Kristalle, welche mit denen des Magnesium-Ammoniumsulfats isomorph sind. Das spezifische Gewicht derselben beträgt 1,813. In kaltem Wasser löst sich das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat im Verhältnis von 1 : 4. Von heißem Wasser wird es in noch reichlicherer Menge gelöst, nicht dagegen von Alkohol.

Wegen seiner Luftbeständigkeit dient das Ferro-Ammoniumsulfat an Stelle des Eisenvitriols zu maßanalytischen Zwecken: **Mohrsches Salz.**

Ferronitrat: $\overset{II}{Fe}(NO^3)^2$, wird als ein sehr unbeständiges Salz erhalten durch Zersetzung von Ferrosulfat mit Baryumnitrat. Neben Ammoniumnitrat wird es beim Lösen von Eisen in kalter, verdünnter Salpetersäure gebildet.

Ferrohypophosphit, *Ferrum hypophosphoricum:* $\overset{II}{Fe}(H^2PO^2)^2 + 6H^2O$, bildet grünliche, oktaedrische, sehr wenig beständige Kristalle. Es bildet sich beim Lösen von Eisenpulver in unterphosphoriger Säure, sowie durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Eisenvitriol. Die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung ist im Vakuum zu verdunsten (H. Rose, Wurtz).

Ferrophosphat: $\overset{II}{Fe}{}^3(PO^4)^2$.

Syn.: *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, phosphorsaures Eisen, Eisenoxydulphosphat, phosphorsaures Eisenoxydul.

Das Ferrophosphat findet sich in der Natur als Vivianit: $Fe^3(PO^4)^2 + 8H^2O$, in bläulichen, monoklinen Blättchen.

Darstellung. Eine filtrierte Auflösung von 3 Tln. reinen Eisenvitriols in 18 Tln. Wasser werde unter Umrühren in eine klare Lösung von 4 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphats in 16 Tln. Wasser gegossen.

Der entstandene Niederschlag von Eisenoxydulphosphat ist sofort auf einem Filter zu sammeln und so lange mit kaltem, destilliertem Wasser aus-

zuwaschen, bis im Filtrat durch Chlorbaryumlösung keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr erzeugt wird. Hierauf werde der Niederschlag gepreßt, zerkleinert und bei einer Temperatur, welche 25° nicht übersteigt, getrocknet.

Beim Zusammenbringen von Eisenoxydulsulfat und Zweibasisch-Natriumphosphat in obigen Mengenverhältnissen, entsprechend 3 Mol. des ersteren auf etwas mehr als 3 Mol. des letzteren, entsteht zunächst ein rein weißer Niederschlag von Eisenoxydulphosphat. Wird die Mischung acht Tage lang auf 60 bis 80° bei Luftabschluß erwärmt, so verwandelt sich der Niederschlag in fast farblose Blättchen (Debray). Bei Anwendung von 3 Mol. Eisenoxydulsulfat auf 2 Mol. Natriumphosphat wird nicht alles Eisen als Phosphat abgeschieden, da die freie Schwefelsäure, welche bei der Umsetzung jener beiden Salze gebildet wird, einen Teil des Eisenoxydulphosphats in Lösung hält:

$$3(FeSO^4 + 7H^2O) + 2(Na^2HPO^4 + 12H^2O) + xH^2O$$
Eisenoxydulsulfat (833,7) — Natriumphosphat (716)

$$= [Fe^3(PO^4)^2 + xH^2O] + 2Na^2SO^4 + H^2SO^4 + 45H^2O$$
Eisenoxydulphosphat — Natriumsulfat — Schwefelsäure.

Wendet man dagegen auf 3 Mol. $FeSO^4 + 7H^2O$, 4 Mol. $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ an, so findet eine vollständige Abscheidung des Eisens in Gestalt von $Fe^3(PO^4)^2$ statt, obschon auch hier die Mischung saure Reaktion, infolge der Bildung von saurem Natriumphosphat: NaH^2PO^4, annimmt. Bei Berührung mit der Luft nimmt das frisch gefällte, weiße Eisenoxydulphosphat mehr und mehr eine bläuliche Farbe an, indem es eine teilweise Umwandlung in Eisenoxydphosphat: $Fe^2(PO^4)^2$, und in Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, erleidet:

$$6\overset{II}{Fe}{}^3(PO^4)^2 + 8O = 6\overset{III}{Fe}{}^2(PO^4)^2 + 2Fe^3O^4.$$

Je mehr daher das Präparat graublau gefärbt ist, um so mehr enthält es an Eisenoxydphosphat und an Eisenoxyduloxyd.

Das früher offizinelle Eisenoxydulphosphat bildet ein mehr oder minder blaugraues, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich beim Erwärmen grünlichgrau, bei stärkerer Hitze graubraun färbt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Säuren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparats ergibt sich zunächst durch die möglichst helle Farbe und die leichte Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung werde auf Zusatz von Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt. Die weitere Prüfung werde entsprechend derjenigen des Eisenvitriols (s. oben) ausgeführt.

Ammonium-Ferrophosphat: $NH^4\overset{II}{Fe}PO^4 + H^2O$, bildet blaßgrünliche, in Wasser unlösliche, luftbeständige Blättchen. Zur Darstellung desselben setze man zu einer heißen, frisch bereiteten Lösung von 14 Tln. Eisen in 72 Tln. Salzsäure von 25 Proz. etwas wässerige schweflige Säure und hierauf die ausgekochte heiße Lösung von 100 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphat. Alsdann setze man sofort so viel Ammoniak zu der Mischung, bis dieselbe schwach ammoniakalisch ist, und stelle sie dann gut verstopft beiseite. Nachdem sich das zunächst gebildete Ferrophosphat in glänzende, grünliche Blättchen von Ammonium-Ferrophosphat verwandelt hat, sammle man letztere, wasche sie aus und trockne sie bei mäßiger Wärme (Otto).

Ferropyrophosphat, bereitet durch Fällung von Ferrosulfat- mit Natriumpyrophosphatlösung, bildet einen weißen, schnell grün und endlich braun werdenden Niederschlag.

Ferroarsenit entsteht als grünlicher, leicht zersetzbarer Niederschlag beim Fällen von Ferrosulfat mit möglichst neutraler Lösung von As^2O^3 in Ammoniak. Ferroarsenat: $Fe^3(AsO^4)^2 + 6H^2O$, wird entsprechend dem Ferrophosphat dargestellt (Wittstein).

Ferroborat wird als weißer, leicht zersetzlicher Niederschlag durch Fällung von Ferrosulfat- mit Boraxlösung erhalten.

Ferrocarbonat: $\overset{II}{Fe}CO^3$.

Molekulargewicht: 115,9 *(115,05 H = 1).*

(In 100 Tln., Fe: 48,23, C: 10,36, O: 41,41 oder FeO: 62,04, CO^2: 37,96.)

Syn.: Kohlensaures Eisen, kohlensaures Eisenoxydul, Eisenoxydulcarbonat.

Das Ferrocarbonat findet sich in der Natur in farblosen oder in gelben bis gelbbraunen, hexagonalen Kristallen, meist gekrümmten, mit dem Kalk-, Zink- und Manganspat isomorphen Rhomboedern, als Spateisenstein. Im unreinen Zustande findet es sich auch in dem kugel- oder nierenförmigen Sphärosiderit. Das naturelle Ferrocarbonat enthält meist kleinere oder größere Mengen von Mangancarbonat, häufig auch von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Gelöst in kohlensäurehaltigem Wasser [vermutlich als Ferrobicarbonat: $\overset{II}{Fe}H^2(CO^3)^2$] kommt das Ferrocarbonat ferner in den natürlichen Eisenwässern, den sogenannten Stahlquellen oder Eisensäuerlingen, vor. Das künstlich durch Fällung von Eisenoxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien bereitete Salz besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Der bei der Fällung zunächst entstehende weiße Niederschlag von Eisenoxydulcarbonat nimmt bei Berührung mit der Luft und mit lufthaltigem Wasser alsbald eine schmutziggrüne Farbe von gebildetem Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, an, welche schließlich infolge der Bildung von Eisenhydroxyd: $Fe(OH)^3$, in Rotbraun übergeht:

$$3FeCO^3 + O + xH^2O = (Fe^3O^4 + xH^2O) + 3CO^2;$$
$$2Fe^3O^4 + O + 9H^2O = 6Fe(OH)^3.$$

Auch das in den natürlichen Eisenwässern als Bicarbonat gelöste Eisenoxydulcarbonat erleidet beim Stehen derselben an der Luft eine ähnliche Umwandlung, indem sich allmählich Eisenhydroxyd abscheidet:

$$2FeCO^3 + O + 3H^2O = 2Fe(OH)^3 + 2CO^2.$$

Um die Haltbarkeit des künstlich bereiteten Eisenoxydulcarbonats zu erhöhen, läßt die *Pharm. germ.* dasselbe mit Zucker versetzt zur Anwendung bringen.

Das Ferrocarbonat resultiert in farblosen, mikroskopischen Rhomboedern bei längerem Erhitzen von Ferrosulfatlösung mit Natriumbicarbonat auf 150° C (Sénarmont).

Zuckerhaltiges Ferrocarbonat *(Pharm. germ., Ed. IV).*
Ferrum carbonicum saccharatum.

Geschichtliches. Das zuckerhaltige Eisenoxydulcarbonat ist arzneilich zuerst von Klauer und Becker (1835) empfohlen worden. Als Pillenmasse ist es zuerst von Blaud (1774) und von Vallet (1837) als *Massa pilularum*-Blaudii oder -Valleti arzneilich angewendet.

Darstellung. Eine Lösung von 100 Tln. reinen, oxydfreien Eisenvitriols in 400 Tln. heißen Wassers werde unter Umschwenken in eine geräumige Flasche, welche eine Lösung von 70 Tln. Natriumbicarbonat in 1000 Tln. lauwarmen Wassers enthält, filtriert, dann die Flasche mit heißem, destilliertem Wasser vollständig gefüllt, und schließlich nach vorsichtigem Umschütteln das Gemisch lose verschlossen zum Absetzen beiseite gestellt:

$$\underset{\substack{\text{Eisenoxydulsulfat}\\(277,9)}}{(FeSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumbicarbonat}\\(168)}}{2NaHCO^3}$$
$$= CO^2 + 8H^2O + \underset{\substack{\text{Eisenoxydulcarbonat}\\(115,9)}}{FeCO^3} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na^2SO^4}$$

Nach dem Absetzen des Niederschlages werde die überstehende klare Flüssigkeit mittels eines Hebers abgesogen, die Flasche von neuem mit möglichst luftfreiem (ausgekochtem und wieder erkaltetem), destilliertem Wasser gefüllt, und das Gemisch nach dem Umschütteln wieder zum Absetzen beiseite gestellt. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis die abgehobene klare Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Kolatorium, mische ihn, nachdem er durch Abtropfenlassen und Pressen möglichst von Wasser befreit worden ist, in einer Porzellanschale mit 20 Tln. gepulverten Milchzuckers und 60 Tln. gepulverten Rohrzuckers, bringe die Mischung so schnell als möglich im Wasserbade zur Trockne, zerreibe den Rückstand zu einem feinen Pulver und mische demselben noch so viel trockenen Rohrzuckerpulvers zu, daß das Gesamtgewicht 200 Tle. beträgt.

Das auf diese Weise gewonnene, 200 g betragende Präparat müßte der Theorie nach 41,7 g $FeCO^3$ enthalten:

$$\underset{(277,9)}{(FeSO^4 + 7H^2O)} : \underset{(115,9)}{FeCO^3} = 100 : x; \quad x = 41,7.$$

In praxi enthält es etwa 10 Proz. Eisen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete zuckerhaltige Eisenoxydulcarbonat ist ein grünlichgraues Pulver von süßem, schwach eisenartigem Geschmack. Beim Übergießen mit Salzsäure löst es sich unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Bei sorgfältiger Bereitung besitzt das Präparat einen Eisengehalt, welcher etwa 20.5 Proz. Eisenoxydulcarbonat: $FeCO^3$, entspricht, obschon ein Teil des letzteren sich bei der Darstellung in Eisenoxyduloxyd, beziehungsweise Eisenhydroxyd, verwandelt hat (s. oben).

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des zuckerhaltigen Eisenoxydulcarbonats ergibt sich zunächst durch die graugrüne Farbe — ein braun

gefärbtes Präparat werde verworfen — und die Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure unter starkem Brausen. Die auf diese Weise erzielte salzsaure Lösung (1 : 50) des zu prüfenden Präparats werde durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Der Gehalt an Eisen pflegt auf maßanalytischem Wege bestimmt zu werden.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Eisengehalts werde 1 g des zu untersuchenden *Ferrum carbonicum saccharatum* in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit so viel Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) versetzt, bis die Rotfärbung nur noch sehr langsam verschwindet. Hierauf werde die wieder entfärbte Lösung mit 1 bis 2 g Jodkalium versetzt und nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator, vgl. S. 287, titriert. 1 ccm letzterer Lösung entspricht 0,00559 g Eisen (vgl. S. 850).

Angenommen, 1 g *Ferrum carbonicum saccharatum* habe unter obigen Bedingungen 17 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration verbraucht, so enthielte dasselbe 17 × 0,00559 = 0,0950 = 9,50 Proz. Eisen. Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, sollen unter diesen Bedingungen 17 bis 17,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden; das Präparat soll somit 9,50 bis 9,95 Proz. Eisen enthalten.

2. Eisenoxyd- oder Ferrisalze.

In den Eisenoxyd- oder Ferrisalzen, deren wässerige Lösungen die wenig gefärbten dreiwertigen Ionen $Fe^{\cdots}$ enthalten (s. S. 810), fungiert das Eisen als ein dreiwertiges Element: $\overset{III}{Fe}$ (vgl. S. 798).

Ferrisulfit. Eisenoxydsalzlösungen werden durch Alkalisulfitlösung rot gefärbt, ebenso löst sich frisch gefälltes Eisenhydroxyd in der Kälte in wässeriger schwefliger Säure zu einer roten, $\overset{III}{Fe}{}^2(SO^3)^3$ enthaltenden Flüssigkeit. Letztere wird jedoch unter Bildung von Ferrosulfit und Ferrodithionat bald entfärbt:

$$\overset{III}{Fe}{}^2(SO^3)^3 = \overset{II}{Fe}SO^3 + \overset{II}{Fe}S^2O^6.$$

Ferrisulfat: $\overset{III}{Fe}{}^2(SO^4)^3$.

Molekulargewicht: 399,8 (*397,05 H = 1; 399,95 O = 16).*

(In 100 Tln., Fe: 27,95, S: 24,04, O: 48,01, oder Fe^2O^3: 39,95, SO^3: 60,05.)

Syn.: *Ferrum sulphuricum oxydatum*, schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxydsulfat.

Das Ferrisulfat findet sich bei Copiapo in Chile in hexagonalen, tafelförmigen Kristallen, welche 9 Mol. Kristallwasser enthalten und den Namen Coquimbit führen (Meyen). Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Oxydation von Ferrosulfat mittels Salpetersäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure (Berzelius).

Darstellung. 100 Tle. reinen Eisenvitriols werden in einem Kolben in 100 Tln. destillierten Wassers und 18 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung gieße man in kleinen Portionen in 30,5 Tle. reiner Salpetersäure von 25 Proz., welche man im Wasserbade erhitzt hat:

$6(FeSO^4 + 7H^2O)$	+	$3H^2SO^4$	+	$2HNO^3$
Ferrosulfat		Schwefelsäure		Salpetersäure
(1667,4)		(294)		(126 = 504 von 25 Proz.)
$= 3Fe^2(SO^4)^3$	+	$2NO$	+	$46H^2O$
Ferrisulfat		Stickoxyd		Wasser.
(1199,4)				

Die Flüssigkeit werde hierauf im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und eine Probe davon zunächst auf Ferrosulfat geprüft, indem man einige Tropfen stark mit Wasser verdünnt und mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung versetzt, wodurch noch vorhandenes Eisenoxydulsalz sich durch eine sofortige Blaufärbung — Turnbulls Blau — anzeigen würde, oder dieselbe mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) vermischt, welche durch noch vorhandenes Eisenoxydulsalz entfärbt werden würde. Sollte die Flüssigkeit noch eine geringe Menge von Ferrosulfat enthalten, so ist sie mit wenig Salpetersäure zu versetzen und bis zur vollständigen Oxydation zu erwärmen.

Um aus dieser ferrosulfatfreien Lösung die überschüssige Salpetersäure vollständig zu entfernen, was meist nicht erforderlich ist (durch einfaches Eindampfen ist dies nur schwer zu erreichen), dampfe man die nach obigen Angaben erhaltene Lösung im Wasserbade bis auf etwa 100 Tle. ein, löse den harzartigen Verdampfungsrückstand in 60 Tln. heißen Wassers und füge der nahezu zum Kochen erhitzten Lösung abwechselnd gelöstes Ferrosulfat und Salpetersäure zu, bis weder Eisenoxydulsalz, noch Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Hierauf ist das vorhandene Basisch-Ferrisulfat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf das normale Maß (vgl. Prüfung) zurückzuführen.

Bei dem Eindampfen der auf diese Weise erzielten wässerigen Lösung bleibt das Ferrisulfat zunächst als ein braungelber Sirup zurück, aus dem sich erst bei längerem Stehen das reine Salz als eine weiße, wasserfreie, kristallinische Masse ausscheidet, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch, obschon sich das wasserfreie Ferrisulfat nur langsam in Wasser wieder löst, allmählich zu einem gelbroten Sirup zerfließt. Konzentrierte Schwefelsäure scheidet hieraus wieder wasserfreies Ferrisulfat kristallinisch ab. Fügt man zu der wässerigen Auflösung des Eisenoxydsulfats Ammoniak in geringerer Menge, als zur vollständigen Zerlegung in Eisenhydroxyd und Ammoniumsulfat erforderlich ist, so scheidet sich ein brauner Niederschlag von basischem Salz ab, dessen Zusammensetzung je nach den angewendeten Mengenverhältnissen eine verschiedene ist. Ähnliche Verbindungen entstehen auch, wenn feuchtes Eisenoxydulsulfat oder dessen Lösung längere Zeit an der Luft aufbewahrt wird (s. S. 855), ebenso als Absatz aus natürlichen Vitriolwässern (Vitriolocker, Grubenschlamm). Auch die in der Natur als Karphosiderit, Raimondit, Pissophan, Fibroferrit, Copiapit usw. sich findenden Verbindungen bestehen aus Basisch-Eisenoxydsulfat.

Ferrisulfatlösung.

Syn.: *Liquor ferri sulphurici oxydati*, Pharm. germ., [illegible], flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd.

Darstellung. 80 Tle. Ferrosulfat, 40 Tle. Wasser, 15 Tle. konzentrierter Schwefelsäure und 21,6 Tle. Salpetersäure von 25 Proz. [illegible] in einem mit Trichter verschlossenen Kolben, welcher [illegible] angefüllt sein kann, so lange im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit [illegible] und von brauner Farbe geworden ist, sowie einige Tropfen derselben, [illegible] starker Verdünnung mit Wasser, durch frisch bereitete [illegible] sofort nicht mehr blau gefärbt wird. Die Flüssigkeit wurde hierauf in [illegible] tarierten Porzellanschale auf 100 Tle. eingedampft, hierauf von [illegible] Wasser gelöst und diese Operationen so lange fortgesetzt, bis Salpeter[illegible] kaum mehr darin nachzuweisen ist. Schließlich bringe man die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf 160 Tle. bzw. auf das spezif. Gew. [illegible] bis 1,430.

Obschon die nach obigen Angaben verwendete [illegible] Theorie nach zur Oxydation des Ferrosulfats nicht ausreicht (vgl. S. [illegible] so findet unter jenen Bedingungen (im Kolben) nicht allein vollständige Oxydation statt, sondern die Mischung enthält sogar nach Beendigung [illegible] selben noch Salpetersäure im Überschuß. Die Ursache hiervon liegt [illegible] daß das gebildete Stickoxyd zum Teil zu Salpetersäure regeneriert wird [illegible] S. 830). Die vollständige Entfernung der beigemengten [illegible] durch einfaches Eindampfen nur schwer zu erreichen (vgl. S. [illegible]).

Eigenschaften. Die nach obigen Angaben gewonnene [illegible] lösung bildet eine klare, sauer reagierende, bräunlichgelbe, geruchlose [illegible] keit von der Konsistenz eines dünnen Sirups. Sie enthält bei einem [illegible] fischen Gewicht von 1,428 bis 1,430 35,7 Proz. wasserfreien Ferrisul[illegible] $Fe^2(SO^4)^3$, entsprechend einem Gehalt von 10 Proz. metallischen Eisens. [illegible] das Ferrisulfat weniger zur hydrolytischen Spaltung neigt, als das Eisenchl[illegible] (s. S. 831), so ist die Färbung obiger Lösung bei weitem weniger intensiv, al[illegible] der Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalt. Erwärmt man jedoch [illegible] offizinelle Lösung des Eisenoxydsulfats, so nimmt die Färbung, infolge [illegible] stärkeren hydrolytischen Spaltung in Schwefelsäure und Eisenhydroxyd, [illegible] Basisch-Ferrisulfat, an Intensität zu, bis sie beim Kochen etwa der gle[illegible] welche eine Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalt in der Kälte [illegible] sitzt. Beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit wieder ihre ursprüngliche F[illegible] an, da hierbei eine Rückbildung von neutralem Eisenoxydsulfat stattfi[illegible] In verdünnter Lösung zeigt das Ferrisulfat noch mehr Neigung zur Bild[illegible] basischer Salze, als dies bei dem Eisenchlorid der Fall ist. Kocht [illegible] eine konzentrierte wässerige Lösung von Ferrisulfat, so macht sich, [illegible] bereits erwähnt, nur eine Rotfärbung, aber keine Abscheidung von basisc[illegible] Sulfat bemerkbar. Letztere tritt dagegen um so leichter und in um [illegible] größerem Umfange ein, je verdünnter die Auflösung des Ferrisulfats [illegible] So trübt sich z. B. eine im Verhältnis von 1 : 100 bereitete Lösung se[illegible] etwas unter 100° und scheidet beim Kochen reichliche Mengen von Basi[illegible] Ferrisulfat ab. Ist die Verdünnung der Ferrisulfatlösung eine noch größ[illegible] so tritt Trübung und Abscheidung von basischem Salz schon weit u[illegible] 100° ein. Die Ferrisulfatlösung ist in gut verschlossenen Gefäßen vor L[illegible] geschützt — um eine Reduktion zu Eisenoxydulsalz zu vermeiden — [illegible] zubewahren.

Spezifisches Gewicht der Ferrisulfatlösung bei 18° C (Hager).

Spezif. Gew.	Proz. $Fe^2(SO^4)^3$	Proz. Fe	Spezif. Gew.	Proz. $Fe^2(SO^4)^3$	Proz. Fe	Spezif. Gew.	Proz. $Fe^2(SO^4)^3$	Proz. Fe	Spezif. Gew.	Proz. $Fe^2(SO^4)^3$	Proz. Fe
1,017	2	0,56	1,118	12	3,36	1,232	22	6,16	1,365	32	8,96
1,036	4	1,12	1,140	14	3,92	1,258	24	6,72	1,395	34	9,52
1,057	6	1,68	1,162	16	4,48	1,284	26	7,28	1,427	36	10,08
1,077	8	2,24	1,184	18	5,04	1,310	28	7,84	1,458	38	10,67
1,097	10	2,80	1,208	20	5,60	1,337	30	8,40	1,490	40	11,20

Anwendung. Die Ferrisulfatlösung dient zur Darstellung anderer Ferriverbindungen, von *Antidotum arsenici*, als Beize usw.

Prüfung. Die Prüfung der Ferrisulfatlösung erstreckt sich auf die Ermittelung des spezifischen Gewichts, sowie auf die Verunreinigungen durch Oxydulsalz, Salpetersäure, die Salze des Kupfers, des Bleies, des Zinks und der Alkalimetalle. Über den Nachweis hiervon, über die Kennzeichnung des von der *Pharm. germ.*, *Ed. II*, geforderten Gehalts an Basisch-Ferrisulfat, sowie über die Bestimmung des Eisengehalts s. *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 834.

Ferri- und Ferrosulfat vereinigen sich zu verschiedenen Doppelsalzen, von denen der Römerit: $Fe^2(SO^4)^3 + FeSO^4 + 12H^2O$, und der Voltait: $2Fe^2(SO^4)^3 + 3FeSO^4 + 12H^2O$, natürlich vorkommen.

Mit den Alkalisulfaten liefert das Ferrisulfat kristallisierbare Doppelsalze von der Formel:

$$\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3 + M^2SO^4 + 24H^2O,$$

sogenannte Eisenalaune (M = K, Na, NH^4). Letztere Verbindungen entstehen beim Eindampfen der wässerigen Lösung gleicher Moleküle der Komponenten zur Kristallisation.

Ammonium-Ferrisulfat: $\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3(NH^4)^2SO^4 + 24H^2O$.

Molekulargewicht: 963,8 *(957,38 H = 1; 964,52 O = 16)*.

(In 100 Tln., Fe^2O^3: 16,57, $(NH^4)^2O$: 5,40, SO^3: 33,20, H^2O: 44,83.)

Syn.: *Ferrum sulphuricum oxydatum ammoniatum*, Ammoniak-Eisenalaun, Ferri-Ammoniumsulfat, schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Darstellung. 240 Tle. Ferrisulfatlösung vom spezif. Gew. 1,428 bis 1,430 werden mit einer Lösung von 28,4 Tln. Ammoniumsulfat in 100 Tln. Wasser gemischt, das Gemisch in einer Porzellanschale mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann zur Kristallisation an einen kühlen Ort gestellt:

$$Fe^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4 = [Fe^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4]$$

Ferrisulfat — Ammoniumsulfat — Ammoniak-Eisenalaun.

An Stelle einer Lösung von 28,4 Tln. festen Ammoniumsulfats in 100 Tln. Wasser kann auch eine Flüssigkeit verwendet werden, welche man durch Neutralisation von 73,2 Tln. Ammoniakflüssigkeit vom spezif. Gew. 0,960 mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Die abgeschiedenen Kristalle sind nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier zu trocknen und alsdann in gut verschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation können

durch Eindampfen bei mäßiger Wärme von neuem Kristalle erzielt werden (Forchhammer).

Eigenschaften. Der Ammoniak-Eisenalaun scheidet sich aus stark angesäuerter Lösung in amethystfarbenen, durchsichtigen oktaedrischen Kristallen aus. Aus Eisenalaunlösung, die keine freie Schwefelsäure enthält, resultieren meist nur blaßgelbliche, durchscheinende Kristalle, welche an der Luft oberflächlich verwittern. Der Eisenalaun löst sich in 3 Tln. Wasser von 15°. Die verdünnten Auflösungen des Ammoniak-Eisenalauns neigen sehr zur Zersetzung, indem sich schon bei längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, größere oder geringere Mengen von Basisch-Ferrisulfat ausscheiden. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure lassen sich jedoch die Kristalle des Eisenalauns aus wenig heißem Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren.

Spezifisches Gewicht wässeriger Eisenammoniakalaunlösung bei 15° C (Gerlach):

Proz. $[Fe^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4 + 24\,H^2O]$	5	10	15	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,023	1,047	1,071	1,096	1,122	1,148

Prüfung. Auf einen Gehalt an Eisenoxydul-, an Zink-, Kupfer-, Blei- oder Alkalisalz werde der Ammoniak-Eisenalaun in der unter *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 833, angegebenen Weise geprüft.

Ein Gehalt an gewöhnlichem Alaun (Aluminiumalaun) wird erkannt, indem man die wässerige Lösung des Präparats mit überschüssiger Kalilauge erwärmt, wodurch Eisenhydroxyd abgeschieden und Ammoniak frei gemacht wird, wogegen das Aluminiumhydroxyd in Lösung bleibt. Fügt man zu dem Filtrat Salmiaklösung, oder macht man dasselbe zunächst mit Salzsäure sauer und setzt dann Ammoniumcarbonatlösung im Überschuß zu, so scheidet sich bei Anwesenheit von gewöhnlichem Alaun allmählich ein weißer, gallertartiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ab, wogegen bei dessen Abwesenheit die Flüssigkeit klar bleibt.

Das Kaliumferrisulfat: $\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24\,H^2O$, gleicht in seiner Bereitungsweise und in seinen Eigenschaften der entsprechenden Ammoniumverbindung. Dasselbe ist jedoch etwas schwieriger kristallisierbar, da es noch mehr zur Zersetzung neigt, als das Ammonium-Ferrisulfat.

Ferrinitrat: $\overset{III}{Fe}(NO^3)^3$, entsteht beim allmählichen Eintragen von metallischem Eisen (1 Tl.) in erwärmte Salpetersäure (18 Tle. von 25 Proz.):

$$Fe + 4\,HNO^3 = Fe(NO^3)^3 + 2\,H^2O + NO.$$

Wird die braune Lösung, nach vollendeter Oxydation, eingedampft, so scheiden sich auf Zusatz von Salpetersäure, je nach der Menge derselben und der Konzentration der Lösung, farblose, hygroskopische Kristalle der Formel $Fe(NO^3)^3 + 6\,H^2O$ oder $Fe(NO^3)^3 + 9\,H^2O$ ab (Hausmann, Scheurer-Kestner). In Wasser lösen sich dieselben infolge hydrolytischer Spaltung mit brauner Farbe und stark saurer Reaktion. Beim Kochen dieser Lösung scheiden sich basische Ferrinitrate ab. Die Lösung des Ferrinitrats dient als Beize in der Färberei und Kattundruckerei.

Spezifisches Gewicht der Ferrinitratlösung bei 17,5° nach Franz:

Proz. $Fe(NO^3)^3$	5	10	15	20	25	30	40
Spezif. Gew.	1,0398	1,077	1,1182	1,1612	1,211	1,2622	1,3746

Ferriphosphat: $\overset{III}{Fe}PO^4$, entsteht als ein wasserhaltiger, weißer Niederschlag beim Vermischen von Eisenchloridlösung mit einer überschüssigen Lösung von Zweibasisch-Natriumphosphat (Wittstein).

Zu diesem Zweck verdünne man 100 Tle. Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 mit 400 Tln. Wasser und gieße diese Mischung unter Umrühren in eine Lösung von 80 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphat in 400 Tln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. In Wasser und Essigsäure ist der Niederschlag unlöslich, leicht löslich dagegen in Salzsäure. Bei 50° getrocknet, hat das Salz die Zusammensetzung $FePO^4 + 4H^2O$, bei 100° getrocknet: $FePO^4 + 2H^2O$.

Basisch-phosphorsaure Eisenoxyde wechselnder Zusammensetzung sind im **Raseneisenstein**, **Karphosiderit** usw. enthalten.

Ferripyrophosphat: $\overset{III}{Fe}{}^4(P^2O^7)^3 + 9H^2O$.

Molekulargewicht: 907,6 *(901,02 H = 1; 907,7 O = 16).*

(In 100 Tln., Fe^2O^3: 35,21, P^2O^5: 46,94, H^2O: 17,85.)

Syn.: *Ferrum pyrophosphoricum oxydatum*, pyrophosphorsaures Eisenoxyd.

Darstellung. 150 Tle. Eisenchloridlösung vom spezif. Gew. 1,280 bis 1,282 werden mit 500 Tln. Wasser verdünnt und in diese Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 90 Tln. kristallisierten Natriumpyrophosphats: $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$, in 500 Tln. Wasser gegossen (Schwarzenberg):

$$\underset{(649,6)}{4FeCl^3} + \underset{(1338)}{3[Na^4P^2O^7 + 10H^2O]}$$
$$= \underset{(907,6)}{[Fe^4(P^2O^7)^3 + 9H^2O]} + 12NaCl + 21H^2O.$$

Den entstandenen Niederschlag sammle man nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter, wasche ihn mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat Silbernitratlösung keine Chlorreaktion mehr hervorruft, und trockne ihn schließlich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute an Ferripyrophosphat wird etwa 60 Tle. betragen.

Eigenschaften. Das Ferripyrophosphat bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser nur sehr wenig löslich ist, leicht aber von Salzsäure aufgelöst wird. Im frisch gefällten Zustande löst es sich in einem Überschuß von Natriumpyrophosphat-, sowie in Ammoniak- und in Ammoniumcitratlösung auf.

Natrium-Ferripyrophosphat.

Syn.: *Natrium pyrophosphoricum ferratum, Ferri-natrium pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium.

Geschichtliches. Die Löslichkeit des Ferripyrophosphats in Natriumpyrophosphatlösung beobachtete Persoz 1847; im festen Zustande wurde das Natrium-Ferripyrophosphat zuerst 1848 von Fleitmann und Henneberg dargestellt.

Der trockene Niederschlag von Ferripyrophosphat löst sich allmählich in einer Lösung von Natriumpyrophosphat unter Bildung eines Doppelsalzes: Natrium-Ferripyrophosphat, auf. Um letztere Verbindung zu erzeugen, ist es jedoch nicht notwendig, erst reines Ferripyrophosphat zu bereiten, sondern es läßt sich dieselbe auch bereiten, indem man Lösungen von Natriumpyrophosphat und Eisenchlorid in geeigneten Mengenverhältnissen miteinander mischt. Versetzt man nämlich eine Lösung von Natriumpyrophosphat allmählich mit verdünnter Eisenchloridlösung, so löst sich der gebildete

Niederschlag so lange leicht wieder auf, bis auf 6 Mol. Natriumpyrophosphat 4 Mol. Eisenchlorid verbraucht sind:

$$6\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O) + 4\,FeCl^3$$
Natriumpyrophosphat (2676) — Eisenchlorid (649,6)

$$= [Fe^4(P^2O^7)^3 + 3\,Na^4P^2O^7] + 12\,NaCl + 60\,H^2O.$$
Natrium-Ferripyrophosphat — Chlornatrium — Wasser.

Wendet man auf 5 Mol. Natriumpyrophosphat 4 Mol. Eisenchlorid an, so erfolgt die vollständige Lösung des gebildeten Ferripyrophosphats erst nach einigen Tagen. Die Flüssigkeit enthält dann eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7]$:

$$5\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O) + 4\,FeCl^3$$
(2230) — (649,6)

$$= [Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7] + 12\,NaCl + 50\,H^2O.$$

Darstellung. 200 Tle. fein zerriebenen Natriumpyrophosphats werden in einem Kolben mit 400 Tln. kalten Wassers übergossen und diesem Gemisch unter stetem Umschwenken eine Lösung von 150 Tln. neutralem *Liquor ferri sesquichlorati* von 1,280 bis 1,282 spezif. Gew. in 200 Tln. Wasser in kleinen Portionen derartig zugesetzt, daß man nicht eher eine zweite Portion dieser Lösung zufügt, bis der durch die erste entstandene Niederschlag von Ferripyrophosphat in dem im Überschuß vorhandenen Natriumpyrophosphat sich wieder vollständig gelöst hat. Die schließlich auf diese Weise gewonnene grünliche Lösung werde nach der Filtration mit 1000 Tln. Alkohol gemischt, der dadurch entstandene Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Das nach vorstehender Vorschrift bereitete Präparat ist ein wenig haltbares Gemisch aus Natrium-Ferripyrophosphat: $Fe^4(P^2O^7)^3 + 3\,Na^4P^2O^7 + 14\,H^2O$ (?), mit etwas Natriumpyrophosphat und Chlornatrium. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches sich bei 15° in 20 Tln. Wasser langsam zu einer grünlichen Flüssigkeit löst, aus welcher durch Alkohol das Salz wieder gefällt wird. Wird die wässerige Lösung gekocht, so scheidet sich ein weißer Niederschlag von Ferriphosphat ab. Das Präparat ist in gut verschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren, weil dasselbe bei Zutritt von Kohlensäure enthaltender Luft eine teilweise Umwandlung in Ferriphosphat erleidet und hierdurch in Wasser unlöslich wird.

Die wässerige Auflösung des Natrium-Ferripyrophosphats zeigt, da dieselbe keine Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern komplexe Eisenpyrophosphationen enthält, in verschiedener Beziehung ein abweichendes Verhalten von den Lösungen anderer Eisenoxydsalze. Fügt man zu derselben Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich dieselbe, namentlich beim Erwärmen, rot, ohne daß jedoch hierdurch ein Niederschlag gebildet wird. Ebensowenig verursachen Ammoniumcarbonat und saure kohlensaure Alkalien eine Fällung. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus der Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats Eisenhydroxyd; Mineralsäuren, Phosphorsäure ausgenommen, sowie verschiedene Salze, z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Eisenchlorid, Jodkalium, scheiden daraus Ferripyrophosphat ab.

Rhodankaliumlösung ruft erst dann die für Eisenoxydsalze charakteristische Rotfärbung hervor, wenn die Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats zuvor mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, ebenso bewirkt Ferrocyankalium nur unter letzteren Bedingungen eine Abschei-

dung von Berlinerblau. Gerbsäure ruft einen schön violetten Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung des Natrium-Ferripyrophosphats braun, ohne daß sich Schwefel dabei abscheidet; Schwefelammonium veranlaßt zunächst nur eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit eine Fällung von Schwefeleisen.

Auch als sogenanntes Blätterpräparat hat das Natrium-Ferripyrophosphat Anwendung gefunden. In letzterer Gestalt wird dasselbe erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung des Salzes mittels eines Pinsels auf Glasplatten streicht, diese Lösung bei mäßiger Temperatur trocknen läßt und alsdann den dünnen Überzug mit einem Messer ablöst.

Prüfung. Das Präparat sei in 20 Tln. Wasser von 15 bis 20° C, wenn auch langsam, so doch vollständig löslich. Diese Lösung sei frei von Sulfaten, arm an Chlornatrium. Der Eisengehalt betrage annähernd 12,5 Proz. Die Bestimmung desselben geschieht am einfachsten auf jodometrischem Wege, entsprechend der Eisenbestimmung des Eisensaccharats (s. S. 849).

Ferriarsenit soll sich als ein basisches Salz ($4\,Fe^2O^3 + As^2O^3 + 5\,H^2O$) in braunen Flocken abscheiden beim Vermischen von Ferriacetatlösung mit wässeriger Arsenigsäureanhydridlösung oder Kaliumarsenitlösung (Bunsen). Diese oder eine ähnliche Verbindung soll auch beim Zusammenbringen von Arsenigsäureanhydrid und frisch gefälltem Eisenhydroxyd entstehen (*Antidotum arsenici*).

Ferriarsenat: $FeAsO^4 + 2\,H^2O$, findet sich als Skorodit in grünen oder braunen, rhombischen Kristallen. Basisch-Ferriarsenat kommt im Arseneisensinter und im Würfelerz oder Pharmakosiderit natürlich vor. Künstlich wird das Ferriarsenat, entsprechend dem Ferriphosphat, als ein weißer, beim Trocknen sich bräunlich färbender, amorpher Niederschlag erhalten, welcher im feuchten Zustande in Ammoniak löslich ist.

Ferro- und Ferrisilicate finden sich häufig in der Natur vor als Bestandteile vieler Silicatgesteine. Die Verbindung $\overset{II}{Fe}{}^2(SiO^4)$ kommt als Fayalith mineralisch vor, ferner bildet sie einen Hauptbestandteil der Frischschlacken.

Ferricarbonat ist nicht bekannt. Bei der Fällung von Eisenoxydsalzlösungen mit Alkalicarbonaten wird infolge des schwach basischen Charakters des Eisenhydroxyds, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, nur alkalihaltiges Eisenhydroxyd gebildet.

Eisentetracarbonyl, Kohlenoxydeisen: $Fe(CO)^4$, entsteht als Gas beim Leiten von CO über sehr fein verteiltes Eisen bei 80° C unter einem Druck von 80 Atmosphären. Eisenpentacarbonyl: $Fe(CO)^5$, resultiert als eine gelbe, bei 102,8° C siedende Flüssigkeit, wenn Kohlenoxyd 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 120° C auf sehr fein verteiltes Eisen einwirkt. Im Licht geht letztere Verbindung in goldfarbige Kristalle von Eisenheptacarbonyl: $Fe^2(CO)^7$, über (Mond, Quincke u. A.).

Schwefelverbindungen des Eisens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Eisen in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

FeS: Einfach-Schwefeleisen,
Fe^2S^3: Anderthalb-Schwefeleisen,
FeS^2: Zweifach-Schwefeleisen.

Von diesen Schwefelverbindungen war das Zweifach-Schwefeleisen: FeS^2, als **Schwefelkies** bereits im Altertume bekannt, jedoch wurde dasselbe häufig mit Kupferkies verwechselt.

Einfach-Schwefeleisen: FeS.
Molekulargewicht: 87,9 *(87,33 H = 1)*.
(In 100 Tln., Fe: 63,59, S: 36,41.)
Syn.: *Ferrum sulphuratum*, Ferrosulfid, Eisensulfür.

Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen: Troilit.

Darstellung. Das Eisen vereinigt sich mit dem Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit Wasser befeuchtet einige Zeit sich selbst überläßt. Schneller findet die Vereinigung bei Anwendung von Wärme statt. Zu diesem Behufe bringt man in einen irdenen Tiegel schichtenweise 6 Tle. Eisenfeile und 4 Tle. Schwefel, bedeckt alsdann den Tiegel mit einem Deckel, erhitzt die Masse bis zum ruhigen Schmelzen, hält dieselbe einige Zeit im Fluß und gießt sie schließlich auf eine kalte Eisenplatte aus. Auch durch Umrühren von geschmolzenem Schwefel mit einer glühenden Eisenstange bis zum Verschwinden des Schwefels läßt sich Einfach-Schwefeleisen darstellen.

Eigenschaften. Das unter Anwendung von Wärme aus Eisen und Schwefel bereitete Einfach-Schwefeleisen bildet schwere, kristallinische, metallglänzende Massen von dunkelgrauer bis grauschwarzer Farbe. Durch Glühen von Eisenoxyduloxyd in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffgases wird das Einfach-Schwefeleisen in zitronengelben bis schwarzen, hexagonalen Prismen erhalten (Sidot). Das spezifische Gewicht des Einfach-Schwefeleisens beträgt 4,7.

In Wasser ist das Einfach-Schwefeleisen unlöslich, von Säuren wird es leicht gelöst. Mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liefert das Einfach-Schwefeleisen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff; man benutzt es daher zur Darstellung dieses Gases (s. S. 197). Bei Luftabschluß läßt sich das Einfach-Schwefeleisen selbst bis zur Weißglut erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man es jedoch bei Luftzutritt, so wird es bei mäßiger Temperatur in Eisenoxydulsulfat verwandelt; bei stärkerem Erhitzen dagegen entweicht Schwefligsäureanhydrid, und Eisenoxyd bleibt zurück. An feuchter Luft erleidet das Einfach-Schwefeleisen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung, indem es sich teilweise in Eisenoxydulsulfat verwandelt.

Aus den Lösungen von Eisenoxydul- und von Eisenoxydsalzen (in letzterem Falle gemischt mit Schwefel) scheidet sich das Einfach-Schwefeleisen durch Zusatz von Schwefelalkalimetallen als ein schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag ab, welcher sich an der Luft rasch oxydiert. Die gleiche Verbindung bildet sich auch, wenn Eisenoxyd oder Eisensalze bei Gegenwart von Sulfaten mit faulenden Substanzen in Berührung kommen, z. B. im Schlamme der Kanäle, Aborte usw.

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe^2S^3, bildet einen Bestandteil des Kupferkieses und Buntkupfererzes. Künstlich entsteht es als eine gelbgraue Masse, wenn man Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel mengt und das Gemisch bis zur schwachen Rotglut erhitzt (Proust), oder wenn Eisenhydroxyd bei 100° mit H^2S behandelt wird (Berzelius, Brescius). Das Anderthalb-Schwefeleisen läßt sich als das Sulfanhydrid des im isolierten Zustande nicht bekannten, aber in Verbindungen existierenden Hydrosulfids: FeS.SH, be-

trachten: $2 FeS . SH = H^2S + Fe^2S^3$. Solche von dem Eisenhydrosulfid sich ableitende Verbindungen sind z. B. Kaliumeisensulfid: $FeS . SK$, Natriumeisensulfid: $FeS . SNa$, Silbereisensulfid: $FeS . SAg$, Kupfereisensulfid: $(FeS)^2S^2Cu^2$ usw. Letztere Verbindung findet sich in der Natur als Kupferkies.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS^2. Das Zweifach-Schwefeleisen findet sich in der Natur in großer Verbreitung, und zwar kommt es sowohl in kristallinischen Massen als auch in wohl ausgebildeten Kristallen vor. Im kristallisierten Zustande tritt das Zweifach-Schwefeleisen dimorph auf, indem es sich in messinggelben Würfeln, Pentagondodekaedern, Pyritoedern oder in anderen zahlreichen, häufig auch braun gefärbten Formen des regulären Systems als Schwefelkies, Pyrit oder Eisenkies, und in graugelben, rhombischen Kristallen als Speerkies, Strahlkies, Wasserkies oder Markasit findet.

Künstlich wird das Zweifach-Schwefeleisen erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemisches von fein verteiltem Eisen mit überschüssigem Schwefel, oder von Eisensulfür (Einfach-Schwefeleisen) mit Schwefel, auf eine Temperatur, welche noch unter der Glühhitze liegt (Berzelius).

Der Schwefelkies, welcher häufig auch kugel- oder nierenförmige Massen, sowie tropfsteinartige Gebilde darstellt, ist so hart, daß er am Stahl Funken gibt. Von verdünnten Säuren wird er kaum angegriffen. Bei Luftabschluß erhitzt, verliert er einen Teil seines Schwefels, und es bleibt eine schwefelärmere Verbindung zurück, welche meistens entsprechend dem Eisenoxyduloxyd zusammengesetzt ist: Fe^3S^4 (s. S. 185). An der Luft erhitzt, wird der größte Teil des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid oxydiert; der Schwefelkies dient daher als Material zur Darstellung von Schwefelsäure (s. S. 208).

Der Speerkies zeichnet sich durch seine leichte Zersetzbarkeit aus, indem er sich an feuchter Luft unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu Eisenoxydulsulfat oxydiert — verwittert. Steinkohlenlager, welche größere Mengen von Speerkies enthalten, neigen daher leicht zur Selbstentzündung. Infolge dieser leichten Umwandlung in Eisenvitriol findet der Speerkies auch zur Darstellung dieses Salzes Verwendung.

Eine weitere, in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies, welcher in braungelben, metallglänzenden, magnetischen (Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen sind nicht magnetisch), hexagonalen Kristallen sich findet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Fe^7S^8, vielleicht auch der Formel Fe^8S^9.

Eisenstickstoff: Fe^2N (Eisennitrid), entsteht als eine weiße, spröde Masse, wenn Ferro- oder Ferrichlorid in trockenem Ammoniakgase nicht ganz bis zur Rotglut erhitzt wird (Stahlschmidt). Eine Verbindung Fe^5N^2 findet sich als metallglänzender Überzug auf der Lava des Ätna.

Phosphoreisen: Fe^2P, wird als graues, metallisches Pulver durch Glühen von Ferro- oder Ferriphosphat und Kienruß unter einer Kochsalzdecke gebildet (Berzelius). Durch Glühen von Ferriphosphat im Wasserstoffstrome bei Weißglut entsteht die Verbindung Fe^4P^3 als metallglänzende Masse (Struve). Das Eisenphosphid: FeP, entsteht als graues Pulver beim Erhitzen von FeS in Phosphorwasserstoff oder von Eisen im Phosphordampf.

Arseneisen: FeAs, entsteht als weiße, spröde Masse beim Glühen von Eisen mit überschüssigem Arsen bei Luftabschluß. $FeAs^2$ findet sich natürlich als Arsenikalkies in weißen oder stahlgrauen, rhombischen Prismen.

Die Verbindung $FeAs^2 + FeS^2$ bildet das wichtigste Arsenerz, den Arse kies oder Mispickel: rhombische, silberweiße, glänzende Kristalle.

Eisencarbid: Fe^3C, Kohlenstoffeisen, kommt in einigen Mete steinen und im Stahl vor. Aus letzterem läßt es sich in weißglänzen Nädelchen durch Behandeln mit Normal-Essigsäure (60 g $C^2H^4O^2$: 1000 cc worin dasselbe unlöslich ist, isolieren. Auch durch rasches Abkühlen Eisen, welches bei 3000° mit Kohlenstoff gesättigt ist, läßt sich das Eis carbid: Fe^3C, gewinnen. Dasselbe besitzt ein spezifisches Gewicht von 7, in Salzsäure löst es sich, unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen, vo ständig auf. Eisencarbide von gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung si auch im Spiegeleisen und in anderen technischen Eisensorten enthalten.

Mangan, Mn.

Atomgewicht 55 *(54,6 H = 1)*, zwei- und dreiwertig [1]).

Geschichtliches. Der Braunstein, das in der Natur am häufigst vorkommende Manganerz, war bereits den älteren Chemikern bekannt, jedo wurde er meist mit Magneteisenstein verwechselt. Erst im Jahre 17 wurde er von Pott (1692 bis 1777) und mit noch größerer Bestimmtheit i Jahre 1774 von Scheele als ein eigentümliches, von den Eisenerzen wesen lich verschiedenes Mineral erkannt. Das Metall selbst stellte zuerst Gah im Jahre 1774 dar; später sind von St. Claire-Deville (1818 bis 188 und von Brunner zweckmäßigere Methoden seiner Darstellung angegeb worden. Die Bezeichnung „Mangan" ist an Stelle von „Manganesium nach Buttmanns Vorschlage (1808) besonders durch Klaproth in di Wissenschaft eingeführt worden.

Vorkommen. Das Mangan findet sich in der Natur als ein häu figer Begleiter des Eisens, dem es als Metall in seinen Eigenschafte sehr nahe steht. Im gediegenen Zustande scheint das Mangan nur i kleinen Mengen in dem Meteoreisen vorzukommen. Am verbreitetste sind die Sauerstoffverbindungen desselben, von denen das Mangan superoxyd: MnO^2, als Pyrolusit oder Braunstein in größere Mengen auftritt. Ferner findet sich das Mangan noch als Braunit Mn^2O^3, als Manganit: $Mn^2O^3 + H^2O$, als Hausmannit: Mn^3O^4 als Psilomelan: $(MnBa)O + MnO^2$, als Manganspat: $MnCO^3$ als Manganblende: MnS, sowie in kleinerer Menge in vielen Mine ralien, in manchen Mineralwässern, in der Ackererde und in de pflanzlichen und tierischen Organismus: Grünfärbung der Aschen bestandteile.

Darstellung. Das Mangan kann aus seinen Sauerstoffverbindunge nicht durch Wasserstoff reduziert werden, wohl aber durch Kohle, jedoch en bei sehr hoher Temperatur. Um das Mangan darzustellen, erhitzt ma Manganoxyduloxyd mit Kohle und entwässertem Borax auf die höchste, i

---

[1]) In den Salzen der Mangansäure: H^2MnO^4, den Manganaten, welc isomorph mit den Sulfaten sind, fungiert das Mangan als vier-, bzw. sechs wertiges Element. In der Übermangansäure: $HMnO^4$, in den Permanganate und in dem Übermangansäureanhydrid: Mn^2O^7, Verbindungen, in denen sic das Mangan, im Einklang mit seiner Stellung im periodischen Systeme (s. S. 108 an die Seite des Chlors und Jods stellt, erscheint dasselbe siebenwertig.

Gebläseofen zu erreichende Temperatur, oder man trägt ein Gemenge von Manganchlorür, Flußspat und Natrium in kleinen Mengen in einen zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel ein (St. Claire-Deville, Brunner), oder man fügt zu einem, in einem hessischen Tiegel geschmolzenen Gemisch von 75 g wasserfreien Manganchlorürs und 150 g Chlorkalium, 18 g Magnesium in Stücken von 3 bis 4 g und erhitzt alsdann, gut bedeckt, etwa $^1/_2$ Stunde bis zur Weißglut. Das Mangan findet sich nach dem Erkalten als Regulus ausgeschieden (Glatzel).

Technisches, kohlehaltiges Mangan — Gußmangan — wird durch Reduktion von Braunstein mit Kienruß, unter Mitwirkung von Glasflüssen, gewonnen (Tarum). Durch Umschmelzen mit Mangancarbonat und Borax läßt sich aus dem Gußmangan nahezu reines Mangan gewinnen. In ähnlicher Gestalt resultiert das Mangan direkt auch durch Reduktion von Braunstein mit Aluminium (s. dort) nach dem Thermitverfahren von Goldschmidt.

Eigenschaften. Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares (gegen 1900° C), hartes, sprödes, glänzendes Metall von grauweißer, einen Stich ins Rötliche zeigender Farbe. Es hat ein spezif. Gew. von 7,42. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich das Mangan. Das metallische Mangan besitzt eine sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es oxydiert sich daher an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zersetzt im gepulverten Zustande, je nach seiner Bereitungsweise, mehr oder minder leicht das Wasser, unter Umständen sogar bei einer Temperatur, die wenig über 20° liegt. Von Säuren wird das Mangan leicht unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Das Mangan ist nach Faraday schwach magnetisch; nach Glatzel ist dies nicht der Fall. Im reinen Zustande findet dasselbe keine Anwendung, wohl aber als Legierung mit Eisen: Ferromangan, bei der Darstellung von Stahl, sowie als Legierung mit Kupfer und Zink zur Herstellung der Manganbronze.

Diese Manganlegierungen entstehen beim Zusammenschmelzen von Manganoxyden mit Kohle und den betreffenden Metallen. Ferromangan wird durch Glühen von Eisen- und Manganerz mit Kohle und Ätzkalk in Flammöfen und darauf folgendes Schmelzen des zunächst erzielten Metallschwammes bei Weißglut erhalten. Mangankupfer ist den Zinkkupferlegierungen ähnlich. Bei einem Mangangehalt von 3 bis 8 Proz. sind diese Kupferlegierungen weich und dehnbar, bei einem Mangangehalt von 12 bis 15 Proz. hart und spröde. Die Mangankupferzinklegierungen ähneln dem Neusilber. Manganbronze enthält 15 Tle. Kupfer, 4 Tle. Mangan, 1 Tl. Zink.

Die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, während sich gleichzeitig die der niedrigsten Sauerstoffverbindung, dem Manganoxydul: MnO, entsprechende Chlorverbindung, das Manganchlorür: $MnCl^2$, bildet. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, entwickeln die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans Sauerstoff unter Bildung von Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$.

Erkennung. Eine der empfindlichsten Reaktionen, welche man zum Nachweis des Mangans benutzt, beruht auf der Bildung des blau-

grünen Natriummanganats, Na^2MnO^4. Zu diesem Behufe mischt man eine kleine Probe der zu prüfenden Verbindung mit etwa der dreifachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats und schmilzt dieselbe unter Zusatz von etwas Salpeter auf dem Platinblech. Ist Mangan in dem Untersuchungsobjekte vorhanden, so zeigt die Schmelze nach dem Erkalten eine blaugrüne Färbung. Dieselbe Reaktion läßt sich auch am Öhr eines Platindrahtes in der äußeren, oxydierenden Lötrohrflamme ausführen. Hierbei entsteht nach dem Erkalten eine blaugrün gefärbte Perle, deren Färbung in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme verschwindet und beim Einbringen in die äußere oxydierende Lötrohrflamme wieder zum Vorschein kommt.

Soll das Mangan in Mineralien nachgewiesen werden, welche sehr eisenreich und dabei sehr arm an Mangan sind, so löse man dieselben in Königswasser auf, verjage die überschüssige Säure durch Eindampfen, neutralisiere die filtrierte Lösung annähernd mit Natriumcarbonat und erhitze alsdann dieselbe mit überschüssigem Natriumacetat einige Zeit zum Kochen. Hierdurch scheidet sich das Eisen als Basisch-Ferriacetat ab, während das Mangan größtenteils in Lösung bleibt und im Filtrat durch Schwefelammonium in Gestalt von Schwefelmangan gefällt werden kann. Letzteres ist dann, wie oben erörtert, auf Mangan zu prüfen. Auch durch Kochen mit Ammoniumpersulfat läßt sich aus obiger Lösung, nachdem durch Eindampfen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure die Salzsäure und Salpetersäure möglichst verjagt ist, das Mangan als Superoxyd abscheiden (s. S. 877) und alsdann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter weiter kennzeichnen.

Eine weitere empfindliche Manganreaktion ist die folgende: In einem Reagenzglase erhitze man etwas Bleisuperoxyd oder etwas Mennige mit überschüssiger, mäßig verdünnter Salpetersäure, füge hierzu die salpetersaure, von Salzsäure freie Lösung der auf Mangan zu prüfenden Substanz und erhitze zum Kochen. Nach dem Absetzen des überschüssigen Bleisuperoxyds erscheint bei Gegenwart von Mangan die überstehende Flüssigkeit rot gefärbt. Das zu dieser Reaktion angewendete Bleisuperoxyd oder die Mennige ist jedoch zuvor in gleicher Weise erst auf die Abwesenheit von Mangan zu prüfen.

Die Lösungen der Manganoxydulsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium scheidet daraus fleischrotes Schwefelmangan: MnS, ab, welches selbst in Essigsäure leicht löslich ist.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Manganoxydulsalze weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels unlösliches, in Salmiaklösung lösliches Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, ab. Letzterer Niederschlag nimmt jedoch an der Luft bald eine braune Farbe an, indem er sich teilweise zu Manganhydroxyd: $Mn(OH)^3$, oxydiert und sich dann nicht mehr in Salmiaklösung vollständig löst. Ammoniakflüssigkeit scheidet, ähnlich dem Kalium- und Natriumhydroxyd, aus neutralen und von Ammoniaksalzen freien Lösungen der Manganoxydulsalze, das Mangan teilweise als Hydroxydul: $Mn(OH)^2$, ab. Enthält die Manganlösung jedoch freie Säure oder Ammoniaksalze,



so entsteht durch Ammoniak zunächst kein Niederschlag, da das Manganhydroxydul durch die gebildeten oder bereits vorhandenen Ammoniaksalze als Doppelsalze, bzw. als komplexe Mangan-Ammoniakionen: $Mn\frac{NH^{3''}}{NH^3}$ [1], in Lösung gehalten wird. Bei Luftzutritt färben sich indessen derartige ammoniakalische Manganlösungen braun und scheiden allmählich Manganhydroxyd: $Mn(OH)^3$, ab.

Die kohlensauren und phosphorsauren Salze der Alkalimetalle geben in der Lösung von Manganoxydulsalzen weiße Niederschläge der entsprechenden Manganverbindungen. Saure Alkalicarbonate bewirken nur in konzentrierten Manganoxydulsalzlösungen eine Fällung, in verdünnten tritt letztere erst allmählich ein. Ferrocyankalium fällt weißes, in erwärmter Salzsäure lösliches Ferrocyanmangan: $Mn^2Fe(CN)^6$. Bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien bewirken keine Fällung (Trennung von Eisenoxydsalzen). Natriumhypochlorit, Chlor und Brom scheiden bei Gegenwart von Natriumacetat, besonders in der Wärme, braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat: $MnO^2 + H^2O$, aus.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch alle Mangansalze in der oxydierenden, äußeren Lötrohrflamme amethystrot gefärbt; in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme verschwindet die Färbung wieder.

Die Manganate und Permanganate kennzeichnen sich schon durch die intensive Grün-, bezüglich Rotfärbung ihrer wässerigen Lösungen. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Manganchlorür: $MnCl^2$, entfärbt.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht gewöhnlich durch Fällung der Lösung seiner Oxydulsalze mittels Ammoniumcarbonat und Überführung des aus Manganoxydulcarbonat bestehenden Niederschlages in Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Zu diesem Behufe füge man zur Lösung des Mangans, welches als Oxydul- oder als Oxydsalz vorhanden sein muß, Ammoniumcarbonatlösung in geringem Überschuß und lasse die Mischung 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen. Hierauf filtriere man das abgeschiedene Mangancarbonat durch ein dichtes, wenn nötig doppeltes Filter ab und wasche es mit heißem Wasser aus. Nach dem Trocknen werde letzteres im Platintiegel längere Zeit bei Luftzutritt bis zum konstanten Gewicht stark geglüht und dann, nach dem Erkalten im Exsikkator, als Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4, gewogen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen ist ohne erheblichen Einfluß auf das Resultat dieser Bestimmung (H. Tamm). Die Berechnung des Manganoxyduloxyds auf Mangan geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(229)}{Mn^3O^4} : \underset{(165)}{3\,Mn} = \text{gefundene Menge } Mn^3O^4 : x.$$

In vielen Fällen läßt sich das Mangan aus der Lösung seiner Oxydulsalze auch zweckmäßig durch Brom, bei Gegenwart von Natriumacetat, als

---

[1]) Vielleicht ist diese Löslichkeit auch nur auf ähnliche Ursachen zurückzuführen, wie die der Magnesiumsalze (s. S. 749).

Mangansuperoxydhydrat: $MnO^2 + H^2O$, abscheiden. Letzteres kann dann nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser durch Glühen in Mn^3O^4 übergeführt werden. Zu diesem Zwecke versetze man die nicht zu verdünnte Manganoxydulsalzlösung mit Natriumacetat im Überschuß, erhitze sie bis annähernd zum Kochen und füge Bromwasser zu, bis die Mischung danach riecht. Nach Verjagung des Broms durch Erwärmen ist das gebildete Permanganat durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol zu reduzieren. Manganoxydulsalzlösungen, welche freie Säure enthalten, sind vor dem Zusatz des Natriumacetats annähernd mit Natriumcarbonat zu neutralisieren. In dem auf obige Weise abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat kann nach dem Auswaschen der Gehalt an MnO^2 auch auf maßanalytischem Wege, unter Anwendung von Oxalsäure (s. unten) ermittelt werden.

Enthält die Lösung des zu bestimmenden Mangansalzes Ammoniaksalze, so sind dieselben vor der Ausführung obiger Bestimmungen durch Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat zu zerstören. Zweckmäßiger ist jedoch in diesen Fällen, das Mangan durch Ammoniumcarbonatlösung als Mangancarbonat (s. oben) oder durch Schwefelammonium als Schwefelmangan (siehe unten) abzuscheiden und es als Mn^3O^4, bzw. MnS zur Wägung zu bringen. Das Schwefelmangan kann auch, nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser, wieder in Salzsäure gelöst und in der vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung dann das Mangan als Mangansuperoxydhydrat nach obigen Angaben abgeschieden werden. In Lösungen von mangansauren und übermangansauren Salzen ist die Manganverbindung vor der Fällung zunächst durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure zu Oxydulsalz zu reduzieren.

Über die maßanalytische Bestimmung des Mangans in den Mangansalzen nach Volhard s. unten.

Als Schwefelmangan: MnS, läßt sich das Mangan, besonders in Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen, nachdem es aus den Oxydulsalzlösungen durch Schwefelammonium abgeschieden und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, gut bedeckt, ausgewaschen worden ist, entsprechend dem Zink (s. S. 770) zur Wägung bringen.

Zur Bestimmung des Mangans im Eisen oder im Ferromangan löse man nach W. Hampe etwa 1 g davon (genau gewogen) in einem langhalsigen, annähernd 300 ccm fassenden Kolben in 20 ccm Salpetersäure von 1,4 spezif. Gew., füge zu dieser Lösung Kaliumchlorat in kleinen Mengen (im ganzen etwa 3 g), zu und lasse nach jedesmaligem Zusatze die Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang kochen. Die Abscheidung des Mangans ist beendet, wenn auf Zusatz von Kaliumchlorat keine intensiv grün gefärbten Dämpfe mehr entwickelt werden. Nachdem die letzte Portion des Kaliumchlorats zugesetzt ist, lasse man die Mischung noch wenigstens $1^1/_2$ Stunden lang heiß stehen. Nach dieser Zeit verdünne man mit heißem Wasser, filtriere durch ein dichtes Filter und wasche den Niederschlag sorgfältig aus. Bei dem Abfiltrieren muß man sich hüten, den Niederschlag durch starkes Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe zu verteilen, weil die Flüssigkeit sonst trübe durchläuft. Aus diesem Grunde lasse man das an den Wänden des Kolbens sitzende Mangansuperoxyd darin, wasche es nur sorgfältig aus und nehme die weitere Bestimmung des gebildeten Mangansuperoxyds in demselben Kolben vor. Zu diesem Zwecke bringe man den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man das Filter mit einem dünnen Glasstabe durchbohrt hat, durch Abspritzen möglichst in den Kolben zurück. Um die letzten, an dem Filter haftenden Anteile des Mangansuperoxyds in Lösung zu bringen, ziehe man über das Trichterrohr einen Kautschukschlauch, ver-

schließe denselben durch einen Quetschhahn und gieße dann ein abgemessenes Quantum titrierter Oxalsäurelösung (15 bis 20 g : 1000 ccm), die zuvor in einem Reagenzglase mit Schwefelsäure stark angesäuert und hierauf erhitzt worden ist, ohne Verlust auf das Filter. Nachdem das Mangansuperoxyd gelöst ist, öffne man den Quetschhahn, lasse die Flüssigkeit zu dem in dem Kolben befindlichen Mangansuperoxyd fließen, wasche Reagenzglas und Filter sorgfältig mit kleinen Mengen Wasser nach und erwärme dann den Kolben, nötigenfalls unter Zusatz eines weiteren, ebenfalls abgemessenen Quantums der titrierten Oxalsäurelösung, bis alles Mangansuperoxyd gelöst ist. Schließlich werde der Überschuß an Oxalsäure mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert und aus der Menge der in Reaktion getretenen Oxalsäure die Menge MnO^2, bzw. Mn berechnet (vgl. S. 882).

In noch bequemerer Weise als nach der Hampeschen Methode läßt sich das Mangan im Eisen, Spateisenstein usw. nach dem Verfahren von G. v. Knorre bestimmen. Etwa 5 g (genau gewogen) des möglichst zerkleinerten Untersuchungsmaterials werden bei Siedehitze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten, mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser, etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung werden hierauf mit 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung (6 : 100) 4 Minuten lang in einem Erlenmeyerschen Kolben zum Sieden erhitzt und wird alsdann der gebildete rotbraune Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. In letzterem wird schließlich der Gehalt an MnO^2 maßanalytisch, wie oben angegeben, ermittelt.

Bei obiger Bestimmung des Mangans sind kleine Mengen von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure ohne Einfluß, größere Mengen sind durch Ammoniak oder Kalilauge zu neutralisieren. Auch die Gegenwart von Zink-, Nickel-, Eisen-, Aluminium- und Kupfersalzen wirkt nicht störend, wohl aber die von Kobalt.

Die Trennung des Eisens vom Mangan (s. S. 812) kann auch, nachdem ersteres oxydiert und die Hauptmenge der freien Säure durch Natronlauge abgestumpft worden ist, durch Zinkweiß, welches in Wasser fein suspendiert ist, bewirkt werden. Wird dasselbe im Überschuß zugesetzt, so wird hierdurch nur das Eisen als Hydroxyd ausgeschieden, nicht dagegen das Mangan. Soll hierbei das Mangan maßanalytisch bestimmt werden, so fülle man die Mischung zu 500 ccm auf, filtriere dieselbe nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß und titriere einen aliquoten, nicht mehr als 0,25 g Mn enthaltenden Teil dieser Lösung mit titrierter, ihrem Gehalt an $KMnO^4$ genau bekannter Kaliumpermanganatlösung (siehe dort). Zu diesem Zwecke säure man diesen aliquoten Teil mit zwei bis drei Tropfen Salpetersäure an, füge 25 g Zink- oder Magnesiumsulfat zu, erwärme bis nahe zum Kochen und lasse von der titrierten Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zufließen. Unter diesen Bedingungen entsprechen 2 Mol. $KMnO^4$ = 316,2 Tln., 3 At. Mangan: Mn = 165 Tln. (Volhard):

$$3\,MnO + Mn^2O^7 = 5\,MnO^2.$$

Halogenverbindungen des Mangans.

Von den Halogenverbindungen des Mangans sind nur die, welche die zweiwertigen Manganoionen $Mn^{\cdot\cdot}$ liefern, beständig.

Manganchlorür: $MnCl^2$. Im wasserfreien Zustande wird das Manganchlorür durch vorsichtiges Glühen seiner Verbindung mit Chlorammonium: $MnCl^2 + 2\,NH^4Cl$, als eine hellrote, blätterig-kristallinische, leicht schmelz-

bare Masse erhalten, welche an feuchter Luft allmählich zerfließt. Die Dampfdichte des Manganchlorürs wurde von Dewar und Scott zu 135 ($H = 1$) ermittelt; der Formel Mn^2Cl^4 würde 252, der Formel $MnCl^2$ 126 entsprechen. Aus konzentrierter wässeriger Lösung scheidet sich das Manganchlorür in zerfließlichen, rötlichen, mit dem Eisenchlorür isomorphen, monoklinen Tafeln, welche 4 Mol. Kristallwasser enthalten: $MnCl^2 + 4H^2O$, ab. In reichlicher Menge erhält man das Manganchlorür als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure, wo es sich neben Eisenchlorid usw. in dem Rückstande befindet. Um dasselbe, frei von Eisen, aus dieser Lösung abzuscheiden, verdampfe man die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne, um die freie Säure zu verjagen, verdünne den Rückstand mit Wasser und koche die Lösung mit so viel Manganoxydulcarbonat, daß eine Probe der abfiltrierten Flüssigkeit auf Zusatz von Gerbsäurelösung nicht mehr geschwärzt, bezüglich auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz völlig weiß und nicht mehr bläulich gefällt wird. Hierauf filtriere man die Manganchlorürlösung und dampfe sie zur Kristallisation ein. Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche Mangancarbonat bereitet man aus einem Teile der eisenhaltigen Manganlösung durch Fällen mit Natriumcarbonat und sorgfältiges Auswaschen des erhaltenen Niederschlages. Ist die Manganchlorürlösung blei- oder kupferhaltig, so ist sie nach Entfernung des Eisens, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, vor dem Eindampfen zur Kristallisation, davon zu befreien.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle liefert das Manganchlorür gut kristallisierende Doppelsalze, z. B.: $MnCl^2 + 2KCl + H^2O$, $MnCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$.

Ein Mangansesquichlorid von der Zusammensetzung $MnCl^3$ ist nicht isolierbar. Dasselbe scheint sich zu bilden bei dem Auflösen von Manganhydroxyd in Salzsäure. Diese Verbindung ist jedoch, ebenso wie das bei dem Auflösen von Mangansuperoxyd in Salzsäure zuerst sich bildende Manganchlorid: $MnCl^4$ (s. S. 230), so wenig beständig, daß sie schon bei niedriger Temperatur Chlor abspaltet und sich infolgedessen in Manganchlorür verwandelt. Nach G. Neumann existiert die Verbindung $MnCl^4$ nicht, sondern ist identisch mit $MnCl^3$.

Manganbromür: $MnBr^2 + 4H^2O$, und Manganjodür: $MnJ^2 + 4H^2O$, sind rötliche, zerfließliche Salze. Das Manganfluorür: MnF^2, ist ein amethystfarbenes, in Wasser kaum lösliches, kristallinisches Pulver. Diese Verbindungen entstehen durch Lösen von Mangancarbonat in Brom-Jod-, bezüglich Fluorwasserstoffsäure.

Manganfluorid: MnF^3 ($+ 3H^2O$), durch Verdunsten einer Lösung von Mn^2O^3 in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure erhalten, bildet braune, rubinrot durchscheinende, säulenförmige Kristalle von geringer Beständigkeit.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan verbindet sich mit dem Sauerstoff in sechs Mengenverhältnissen zu Oxyden von sehr verschiedenem chemischen Charakter. Diese sind:

MnO: Manganoxydul;	MnO^2: Mangansuperoxyd;
Mn^2O^3: Manganoxyd;	MnO^3: Mangansäureanhydrid;
Mn^3O^4: Manganoxyduloxyd;	Mn^2O^7: Übermangansäureanhydrid.



Manganoxydul: MnO. Das Manganoxydul wird als ein grünliches Pulver erhalten beim Erhitzen von Mangancarbonat oder von einem der sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans im Wasserstoffstrome. Dasselbe ist eine starke Salzbasis und löst sich daher in Säuren leicht auf, unter Bildung von Manganoxydulsalzen. An der Luft erhitzt, geht das Manganoxydul in Manganoxyduloxyd über.

Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$. Das dem Manganoxydul entsprechende Hydroxydul entsteht als ein wenig beständiger, weißer, flockiger Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Über das Verhalten dieser Verbindung s. S. 874.

Manganoxyd: Mn^2O^3. Das Manganoxyd findet sich in der Natur als Braunit in braunschwarzen, glänzenden, sehr harten Quadratoktaedern. Künstlich wird es als ein braunschwarzes Pulver bei vorsichtigem Erhitzen von Manganhydroxyd, von Mangansuperoxyd oder von Manganoxydulnitrat erhalten. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis, infolgedessen läßt es sich nur schwierig mit Säuren zu wenig beständigen Manganoxydsalzen verbinden. In heißer Säure löst es sich unter Entwickelung von Chlor zu Manganchlorür auf.

Manganhydroxyd: $Mn(OH)^3$. Das Manganhydroxyd scheidet sich als ein braunschwarzes Pulver aus, wenn man die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung eines Manganoxydulsalzes der Einwirkung der Luft aussetzt oder konzentrierte Manganoxydsulfatlösung mit viel Wasser behandelt.

Auch das aus seinen Lösungen gefällte Manganhydroxydul geht bei Berührung mit der Luft allmählich in das Hydroxyd über (s. S. 874). Von kalter Salzsäure wird das Manganhydroxyd zu einer dunkelbraunen, vielleicht Manganchlorid: $MnCl^3$, enthaltenden Flüssigkeit gelöst, die jedoch schon bei gelinder Erwärmung Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor liefert. Das Manganhydroxyd findet in der Firnisfabrikation Verwendung.

Ein Manganhydroxyd von der Zusammensetzung $Mn^2O^2(OH)^2 = Mn^2O^3 + H^2O$ findet sich als Manganit in der Natur in schwarzen, rhombischen Säulen, welche isomorph mit dem Goethit (s. S. 875) und mit dem Diaspor (s. dort) sind.

Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Das Manganoxyduloxyd findet sich in der Natur als Hausmannit in braunschwarzen Quadratoktaedern. Künstlich wird dasselbe als ein braunes Pulver durch längeres Glühen von Mangansuperoxyd oder von einem der Hydroxyde oder der Oxyde des Mangans, oder von Manganoxydulcarbonat bei Luftzutritt erhalten. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Chlor zu Manganchlorür gelöst.

Mangansuperoxyd: MnO^2.

Molekulargewicht: 87 (*86,36 H = 1*).

(In 100 Tln., Mn: 63,22, O: 36,78.)

Syn.: *Manganum hyperoxydatum*, Braunstein, Pyrolusit.

Geschichtliches. Schon im Altertum scheint der Braunstein sowohl zum Färben, als auch zum Entfärben des Glases verwendet worden zu sein. Häufig wurde jedoch damit der Magneteisenstein verwechselt. Albertus Magnus bezeichnete im 13. Jahrh. den Braunstein als Magnesia. Erst bei Basilius Valentinus (15. Jahrh.) findet sich der deutsche Namen Braunstein. Die nähere Kenntnis dieses Minerals fehlte jedoch den älteren Beobachtern, daher wurde dasselbe noch im Anfange des 18. Jahrh. zu den

Eisenerzen gezählt, bis im Jahre 1740 Pott zeigte, daß der Braunstein kein Eisen enthalte, und Scheele im Jahre 1774 den Nachweis führte, daß in demselben ein eigentümliches Metall vorhanden sei.

Das Mangansuperoxyd ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Manganmineral; als solches führt es den Namen Pyrolusit oder Braunstein. Als Polianit bezeichnet man ein stahlglänzendes, in kurzen Prismen kristallisierendes Mangansuperoxyd. Größere Braunsteinlager finden sich in Thüringen, am Harz, im Erzgebirge, an der Lahn, in Mähren, in Spanien, im Kaplande, auf Neu-Seeland usw. Der Braunstein kristallisiert in stahlgrauen, mehr oder minder metallglänzenden, rhombischen Säulen; gewöhnlich kommt er jedoch in derben oder faserig-strahligen Massen vor.

Künstlich wird das Mangansuperoxyd erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Manganoxydul mit Kaliumchlorat; durch wiederholtes Behandeln von Manganoxyd oder von Manganoxyduloxyd mit heißer konzentrierter Salpetersäure, oder durch vorsichtiges Erhitzen des Mangansuperoxydhydrats. (Vgl. auch S. 232: Mangansuperoxydregeneration.) Von den anderen oxydischen Manganerzen unterscheidet sich der Braunstein durch die Farbe des Striches. Während der Braunstein auf Papier oder auf rauhem Porzellan grauschwarz abfärbt und zerrieben auch ein grauschwarzes, graphitfarbiges Pulver liefert, geben die übrigen Manganerze einen braunen Strich und liefern ein mehr oder weniger braun gefärbtes Pulver. Das spezifische Gewicht des Braunsteins schwankt zwischen 4,7 und 5,1.

Das Mangansuperoxyd ist in seinem Verhalten gegen Agenzien ein ziemlich indifferenter Stoff. Von Wasser, von Salpetersäure — von verdünnter sowohl als auch von konzentrierter —, sowie von verdünnter Schwefelsäure wird dasselbe gar nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt das Mangansuperoxyd beim Erwärmen, unter Abgabe von Sauerstoff, je nach der dabei obwaltenden Temperatur, in Manganoxydsulfat: $Mn^2(SO^4)^3$, oder in Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$. Mischt man Mangansuperoxyd oder Braunstein mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich in der Kälte keine Einwirkung. Bei 100° wird allmählich, unter Entwickelung von Sauerstoff, Manganoxydsulfat: $Mn^2(SO^4)^3$, gebildet:

$$2\,MnO^2 + 3\,H^2SO^4 = Mn^2(SO^4)^3 + 3\,H^2O + O.$$

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd bei höherer Temperatur (über 200°) statt, so wird nur Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$, gebildet:

$$MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O.$$

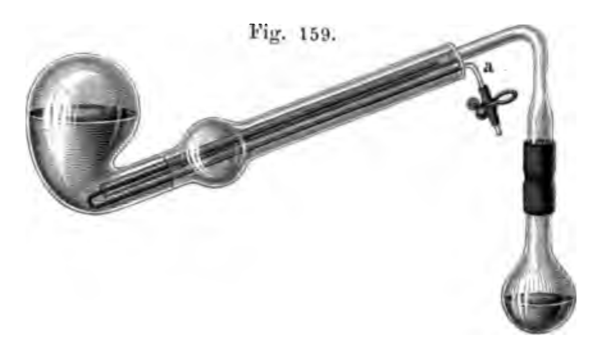
Bei Gegenwart leicht oxydierbarer organischer Substanzen, wie Ferrosulfat, Zucker, Oxalsäure (s. S. 882) usw., ebenso bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, löst sich das Mangansuperoxyd auch schon in verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung von Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$, und Entwickelung von Sauerstoff. Letzterer wirkt alsdann

oxydierend auf die zugefügten anorganischen und organischen Substanzen ein. Salzsäure löst das Mangansuperoxyd unter Entwickelung von Chlor zu Manganchlorür: $MnCl^2$ (s. S. 230). Bei schwacher Glühhitze gibt das Mangansuperoxyd $^1/_4$ seines Sauerstoffgehaltes ab und verwandelt sich in Manganoxyd: Mn^2O^3; bei starker Glühhitze verliert es $^1/_3$ davon und geht in Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4, über:

a) $2\,MnO^2 = Mn^2O^3 + O$,
b) $3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + 2\,O$.

Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern enthält neben anderen sauerstoffärmeren Verbindungen des

Fig. 159.



Mangans — Braunit, Manganit, Hausmannit — stets noch fremde Beimengungen in wechselnden Quantitäten — Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Schwerspat, Quarz, Eisenoxyd usw.

Prüfung. Der Wert des Braunsteins bemißt sich nach der Menge des darin enthaltenen Mangansuperoxyds: MnO^2. Guter Braunstein enthält davon mindestens 70 Proz.

Soll der Gehalt eines Braunsteins an Mangansuperoxyd bestimmt werden, so geschieht dies am geeignetsten auf maßanalytischem Wege. Die einfachste derartige Methode ist die folgende:

In dem Kolben *a* (Fig. 98 und 99, S. 304) wird eine genau gewogene Menge (0,3 bis 0,5 g) des feingepulverten Braunsteins, welcher einer größeren, möglichst gleichmäßig gemischten Durchschnittsprobe entnommen ist, mit überschüssiger, chlorfreier, konzentrierter Salzsäure übergossen und die Mischung so lange erhitzt, bis alles schwarze Pulver verschwunden und das daraus entwickelte Chlor vollständig ausgetrieben ist. Letzteres leitet man in eine wässerige Jodkaliumlösung (aus etwa 2 g jodsäurefreiem Jodkalium bereitet), welche sich in den vorgelegten Kolben *b* und *c* (Fig. 99) oder in der mit dem Entwickelungskolben in Verbindung stehenden Kochflasche *b* (Fig. 98) befindet. An Stelle der durch Fig. 98 und 99 illustrierten Apparate kann zur Braunsteinbestimmung auch zweckmäßig der durch Fig. 159 veranschaulichte Apparat verwendet werden. Hierbei wägt man sich 1 bis 2 g des fein gepulverten, einer Durchschnittsprobe entsprechenden Braunsteins in einem engen, trockenen Glasröhrchen ab, schüttet daraus 0,3 bis 0,5 g in das Entwickelungskölbchen und bestimmt diese Menge genau durch Differenzwägung. Um ein Zurücksteigen der in der Vorlage befindlichen Jodkaliumlösung zu verhüten, setzt man in das Gasentbindungsrohr eine enge, unten umgebogene, trockene Glasröhre ein, welche bei *a* mit einem

Quetschhahn verschlossen ist. Droht die Jodkaliumlösung in das Entwickelungskölbchen zurückzusteigen, so braucht man nur den Quetschhahn zu öffnen, um dies zu verhindern. Die Menge des Jods, welche infolge der Einwirkung des Chlors aus dem Jodkalium abgeschieden wird, ist schließlich durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu ermitteln (siehe S. 244) und hieraus die Menge des vorhanden gewesenen Mangansuperoxyds zu berechnen:

$$\underset{(87)}{MnO^2} + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + \underset{(71)}{2Cl}$$

$$2KJ + \underset{(71)}{2Cl} = 2KCl + \underset{(254)}{2J}$$

$$\underset{(254)}{2J} + \underset{(496)}{2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)} = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O.$$

Da nach obigen Gleichungen 87 Tle. Mangansuperoxyd 71 Tle. Chlor liefern, diese 71 Tle. Chlor aber 254 Tle. Jod aus Jodkalium abscheiden und letztere wieder durch 496 Tle. Natriumthiosulfat gebunden werden, so entsprechen:

496 Tle. $(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$ = 87 Tln. MnO^2, oder
24,8 „ „ = 4,35 „ „

Von der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, die in 1000 ccm 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$ enthält, entspricht somit 1 ccm 0,00435 g Mangansuperoxyd:

1000 ccm Lösung = 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$ = 4,35 g MnO^2
1 „ „ = 0,0248 „ „ = 0,00435 „ „

Die Zahl der Cubikcentimeter, welche an $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden, ist somit nur mit 0,00435 zu multiplizieren, um die Menge von Mangansuperoxyd zu erhalten, die in dem angewendeten Braunstein enthalten war.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,312 g Braunstein in obiger Weise mit Salzsäure gekocht, und es seien zur Titration des Jods, welches durch das entwickelte Chlor aus der vorgelegten Jodkaliumlösung abgeschieden wurde, 51 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich gewesen, so würde der angewendete Braunstein enthalten: 51 × 0,00435 = 0,22185 g MnO^2, entsprechend einem Gehalt von 71,1 Proz.

$$0{,}312 : 0{,}22185 = 100 : x; \quad x = 71{,}1.$$

Eine weitere Methode der Bestimmung des Mangansuperoxyds im Braunstein beruht auf der Eigenschaft der Oxalsäure: $H^2C^2O^4 + 2H^2O$, durch Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt zu werden:

$$\underset{(87)}{MnO^2} + H^2SO^4 + \underset{(126)}{(H^2C^2O^4 + 2H^2O)} = MnSO^4 + 2CO^2 + 4H^2O.$$

Läßt man daher auf eine genau gewogene Menge Braunstein eine überschüssige, ebenfalls genau gewogene Quantität Oxalsäure, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, einwirken, so wird ein Teil der Oxalsäure zersetzt, ein anderer Teil derselben dagegen unverändert bleiben. Ermittelt man nun die unzersetzt gebliebene Menge der angewendeten Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung (s. S. 895), so ergibt sich aus der Differenz die Menge der durch das Mangansuperoxyd zersetzten Oxalsäure und aus dieser dann das Mangansuperoxyd selbst. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode geschieht in folgender Weise:

In einen Kolben von 250 ccm Inhalt bringe man eine genau gewogene Menge (0,8 bis 1 g) des fein gepulverten Braunsteins, füge etwa die doppelte



Menge (genau gewogen) kristallisierter Oxalsäure und 100 ccm Wasser, oder 100 ccm einer dem Gehalt nach genau bekannten Oxalsäurelösung (15 bis 20 g $H^2C^2O^4 + 2H^2O$: 1000 ccm), sowie etwa 5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure zu und digeriere alsdann die Mischung so lange im Wasserbade, bis aller Braunstein gelöst, bzw. die schwarzbraune Färbung desselben verschwunden ist. Erkaltet, verdünne man die Flüssigkeit genau auf 250 ccm, lasse sie nach dem Umschütteln durch Absetzen klären, nehme alsdann mit einer Pipette 50 ccm von der klaren Mischung heraus, um darin durch Chamäleonlösung, welche zuvor auf Oxalsäure, bzw. die angewendete Oxalsäurelösung eingestellt war (s. S. 895), die unzersetzt gebliebene Oxalsäure zu ermitteln. Aus letzterer Oxalsäuremenge ist hierauf diejenige Menge von Oxalsäure, welche durch das Mangansuperoxyd zersetzt worden war, zu berechnen und hieraus schließlich die Menge des Mangansuperoxyds selbst zu ermitteln. Die zur Titration mit Chamäleonlösung angewendeten 50 ccm obiger Mischung sind vor der Titration in einem Becherglase auf etwa 90° zu erwärmen und dann Chamäleonlösung bis zur bleibenden, schwachen Rosafärbung unter stetem Umrühren zuzufügen. Die Einstellung der Chamäleonlösung gegen die ursprüngliche Oxalsäurelösung ist in der Weise auszuführen, daß man 10 ccm von letzterer in ein Becherglas bringt, dieselben mit etwas Wasser verdünnt, etwa 1 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zusetzt und, nachdem die Mischung auf etwa 90° erwärmt ist, zu derselben unter Umrühren Chamäleonlösung bis zur bleibenden, schwachen Rosafärbung zufließen läßt (vgl. S. 896).

Beispiel. Angenommen, es seien 0,9 g Braunstein mit 100 ccm einer Oxalsäurelösung, welche 15,20 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$ im Liter, also 1,52 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$ in 100 ccm enthält, in obiger Weise behandelt, die Flüssigkeit schließlich auf 250 ccm verdünnt und von der klaren Lösung dann 50 ccm zur Titration angewendet worden. Hierzu seien 15 ccm einer Chamäleonlösung (s. S. 895) verbraucht, von der 20 ccm 10 ccm obiger Oxalsäurelösung entsprechen.

20 ccm Chamäleonlösung entsprechen 10 ccm Oxalsäurelösung = 0,152 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$, 15 ccm derselben Chamäleonlösung entsprechen somit 0,114 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$:

$$20 : 0,152 = 15 : x; \quad x = 0,114.$$

In den angewendeten 50 ccm Lösung waren also noch 0,114 g unzersetzter Oxalsäure vorhanden, in der gesamten, 250 ccm betragenden Flüssigkeit somit 5 × 0,114 = 0,570 g. Es müssen also durch Mangansuperoxyd zersetzt worden sein 1,52 — 0,570 = 0,95 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$.

126 Tle. $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$ werden aber, wie oben erörtert, durch 87 Tle. MnO^2 zersetzt, es sind mithin jene 0,95 g $(H^2C^2O^4 + 2H^2O)$ durch 0,656 g MnO^2 oxydiert worden:

$$126 : 87 = 0,95 : x; \quad x = 0,656.$$

In 0,9 g des zur Untersuchung angewendeten Braunsteins waren also 0,656 g Mangansuperoxyd enthalten, entsprechend dem Gehalt von 72,88 Proz. MnO^2.

Verwendung. Der Braunstein dient zur Darstellung von anderen Manganverbindungen, von Sauerstoff, von Chlor, zur Färbung und Entfärbung des Glases, zur Fabrikation von Firnis (namentlich als künstlicher Braunstein) usw.

Mangansuperoxydhydrat entsteht als ein braunes Pulver von wechselnder Zusammensetzung durch Fällung von Manganchlorürlösung mit Natrium- oder Calciumhypochloritlösung, durch Einwirkung von Brom auf

Manganosulfatlösung, bei Gegenwart von Natriumacetat, sowie durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung zu heißer Manganoxydulsalzlösung (vgl. S. 877). Auch aus einer Lösung von Kaliummanganat scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus, wenn man durch dieselbe Kohlensäureanhydrid leitet, während gleichzeitig Kaliumpermanganat gebildet wird (s. S. 891).

Ein Mangansuperoxydhydrat von der Zusammensetzung $H^2Mn^3O^7 = 3MnO^2 + H^2O$ entsteht bei der Einwirkung von Manganochlorür auf Kaliumpermanganat oder bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat, im letzteren Falle jedoch erst dann, wenn man nach Beendigung der Reaktion langsam Wasser zusetzt. Trocknet man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag bei 100°, so entspricht er der Formel $H^2Mn^4O^9 = 4MnO^2 + H^2O$. Als ein Mangansuperoxydhydrat ist auch im wesentlichen das Mineral Wad zu betrachten, welches bisweilen an Stelle von Braunstein Verwendung findet. Dasselbe bildet traubige oder nierenförmige, bisweilen auch derbe und erdige Massen.

Manganite. Das Mangansuperoxyd vereinigt sich mit einigen basischen Oxyden zu Verbindungen, die man als Salze einer im freien Zustande nicht bekannten manganigen Säure: H^2MnO^3 oder $MnO(OH)^2$, auffassen kann. Hierzu gehören z. B. der Psilomelan: $Ba(Mn)O \cdot MnO^2$, das Kupfermanganerz: $CuO(2MnO^2) + 2H^2O$, das Kobaltmanganerz: $CoO(2MnO^2) + 4H^2O$.

Da das Manganoxyd: Mn^2O^3, als Braunit quadratisch kristallisiert, die übrigen, isomorphen Sesquioxyde der Eisengruppe: Fe^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3, dagegen dem hexagonalen Kristallsystem angehören, so hat B. Franke dasselbe als ein Manganit: $MnO \cdot MnO^2$, betrachtet. Ähnliches gilt von dem als Hausmannit quadratisch kristallisierenden Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4 (Magneteisenstein: Fe^3O^4, kristallisiert regulär):

$$\overset{II}{Mn}O{<}{}^{O}_{O}{>}Mn \qquad\qquad \overset{II}{Mn}O{<}{}^{O-Mn}_{O-Mn}{>}O$$

Manganoxyd — Manganoxyduloxyd.

Verbindungen des Mangans mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Von den beiden Reihen von Verbindungen, welche das Mangan, je nachdem dasselbe als zwei- oder dreiwertiges Element fungiert, mit Oxysäuren liefert, den Mangano- und den Manganiverbindungen, sind, ebenso wie von den Halogenverbindungen, nur die Mangano- oder Manganoxydulsalze durch Beständigkeit und Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

1. Manganoxydul- oder Manganosalze.

In diesen, den Ferrosalzen entsprechenden Verbindungen fungiert das Mangan als ein zweiwertiges Element. Die Manganosalze enthalten in ihrer wässerigen Lösung die zweiwertigen, blaßrot gefärbten Manganoionen $Mn^{\cdot\cdot}$, welche in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit den Magnesiumionen zeigen.

Manganosulfat: $\overset{II}{Mn}SO^4 + 4H^2O$.

Molekulargewicht: 223 *(221,47 H = 1; 223,1 O = 16)*.

(In 100 Tln., MnO: 31,82, SO^3: 35,88, H^2O: 32,30.)

Syn.: *Manganum sulphuricum oxydulatum*, Mangansulfat, schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol.

Geschichtliches. Das Manganosulfat ist zuerst von Scheele im reinen Zustande dargestellt und von anderen Salzen unterschieden worden.

Darstellung. Eine beliebige Menge fein gepulverten guten Braunsteins werde in einem hessischen Tiegel mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt, alsdann die Masse in einem Windofen allmählich bis zum schwachen Glühen erhitzt, und darin so lange erhalten, als noch weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO^2} + H^2SO^4 = H^2O + O + \underset{\text{Manganosulfat.}}{MnSO^4}$$

Ist die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure möglichst vollständig verjagt, so lasse man erkalten. Die erkaltete grauweiße Masse werde alsdann gepulvert, mit der dreifachen Menge heißen Wassers übergossen und das gebildete Manganosulfat durch öfteres Umrühren in Lösung gebracht. Nach einiger Zeit filtriere man eine kleine Menge der Flüssigkeit ab und prüfe sie mit Rhodankaliumlösung auf Eisen. Entsteht durch dieses Reagens keine Rotfärbung, so ist das Präparat eisenfrei, wogegen das Eintreten einer solchen auf die Anwesenheit von Eisensalz hinweist. Wenn man das Manganosulfat im Tiegel längere Zeit schwach glüht und es schließlich noch eine kurze Zeit in Rotglut erhält, so wird hierdurch alles Eisensalz in unlösliches Eisenoxyd, bzw. in unlösliches Basisch-Ferrisulfat verwandelt, während das Manganosulfat bei jener Temperatur noch keine Zersetzung erleidet. Der wässerige Auszug der geglühten Masse wird daher im letzteren Falle frei von Eisen sein. Sollte indessen infolge des zu zeitig unterbrochenen Glühens sich noch Eisen in Lösung befinden, so entferne man letzteres, indem man den unfiltrierten, heißen, wässerigen Auszug mit kleinen Mengen frisch gefällten Manganocarbonats so lange versetzt, bis, nach dem jedesmaligen kräftigen Schütteln der Mischung, in einer abfiltrierten Probe durch Rhodankaliumlösung kein Eisengehalt mehr nachzuweisen ist:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Manganocarbonat}}{3\,MnCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$
$$= \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{2\,Fe(OH)^3} + \underset{\text{Manganosulfat}}{3\,MnSO^4} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{3\,CO^2}$$

Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche Manganocarbonat kann man sich auch *ex tempore* zu diesem Behufe bereiten, indem man einen kleinen Teil der filtrierten eisenhaltigen Manganlösung mit Natriumcarbonat fällt und den dadurch hervorgerufenen Niederschlag gut auswäscht.

Die auf die angegebene Weise gewonnene, eisenfreie Lösung werde alsdann filtriert, in einer Porzellanschale eingedampft und zur Erzielung des mit 4 Mol. H^2O kristallisierten, rosenrot gefärbten Salzes bei einer Temperatur von 20 bis 30° C langsam kristallisieren gelassen.

Das mit 5 Mol. H^2O kristallisierte Manganosulfat: $MnSO^4 + 5H^2O$, kann leicht erhalten werden, wenn man eine konzentrierte Manganosulfatlösung mit Alkohol von 95 Proz. vermischt. Hierbei scheidet sich fast alles Manganosulfat zunächst als sirupartige Flüssigkeit aus, die jedoch beim ruhigen Stehen nach kurzer Zeit in wohlausgebildete Kristalle übergeht.

Ist die Mangansulfatlösung kupfer- oder bleihaltig, so ist sie, nach der Entfernung des Eisens, vor dem Eindampfen, durch Schwefelwasserstoff davon zu befreien. Spuren von Zink (vgl. Prüfung) sind nur schwierig aus der Lösung des Manganosulfats zu entfernen.

Eigenschaften. Das Manganosulfat bildet Kristalle, deren Farbe, Kristallwassergehalt und Kristallform je nach der Temperatur, bei welcher die Kristallisation stattgefunden hat, verschieden ist (Regnault, Brandes u. A.). Die violetten Kristalle, welche unterhalb 6° C entstehen, sind monoklin und isomorph mit dem Eisenvitriol; sie enthalten 7 Mol. Kristallwasser: $MnSO^4 + 7H^2O$. Die zwischen 7 und 20° C oder durch Alkoholzusatz (s. oben) sich abscheidenden blaßvioletten Kristalle gehören dem triklinen System an und sind mit dem Kupfervitriol isomorph; sie enthalten nur 5 Mol. Kristallwasser: $MnSO^4 + 5H^2O$. Die zwischen 20 und 30° C sich bildenden, blaßrötlichen Kristalle sind rhombische (nach Marignac monokline) Prismen und enthalten 4 Mol. Kristallwasser: $MnSO^4 + 4H^2O$. Läßt man die Lösung des Manganosulfats über 30° C verdunsten, so scheidet sich ein fast farbloses, in Wasser ziemlich schwer lösliches Kristallpulver von noch geringerem Wassergehalt ab.

Die Verbindung $MnSO^4 + 4H^2O$ ist luftbeständig; sie löst sich etwa in der gleichen Menge Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol ist sie unlöslich. Bei 100° verliert das Salz nur einen Teil seines Kristallwassers; gegen 250° wird es wasserfrei.

Mit Kalium- und Ammoniumsulfat liefert das Manganosulfat, ähnlich dem Ferrosulfat, gut kristallisierende, monokline Doppelsalze: $MnSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$ und $MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$.

Anwendung. Das mit 4 Mol. H^2O kristallisierte Manganosulfat findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die wässerige Auflösung des Manganosulfats (1 : 20) reagiere neutral; sie werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Kupfer oder andere fremde Metalle. Die mit etwas Chlorwasser erwärmte wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Rhodankalium nicht rot gefärbt: Eisen. Eine Lösung gleicher Teile Manganosulfat und Natriumacetat in der 10fachen Menge Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser: Zink —, noch durch Kaliumoxalat: Calciumsalz —, getrübt. Nach Ausfällung des Mangans mit Ammoniumsulfid hinterlasse das Filtrat keinen feuerbeständigen Rückstand: Alkalisalze.

1 g des Manganosulfats verliere beim schwachen Glühen nicht mehr als 0,325 g an Gewicht.

Das Manganonitrat: $\overset{II}{Mn}(NO^3)^2 + 6H^2O$, scheidet sich in zerfließlichen, rosenroten Kristallen ab, wenn man eine Lösung von Manganocarbonat in Salpetersäure eindampft.

Manganophosphat: $\overset{II}{Mn^3}(PO^4)^2 + 7H^2O$, wird als weißer Niederschlag durch Fällung von Manganosulfatlösung mit Zweibasisch-Natriumphosphat erhalten.



Manganoborat: $\overset{II}{Mn}(BO^2)^2 + 2H^2O$, entsteht als ein weißer, sich beim Trocknen bräunlich färbender Niederschlag beim Fällen einer Manganoxydulsalzlösung mit Borax. Das Manganoborat findet in der Firnisfabrikation, sowie als Sikkativ Verwendung, da es noch in einer Menge von 1 Proz., durch katalytische Wirkung, die Sauerstoffaufnahme und hierdurch das Trocknen des Firnis beschleunigt. Auch die oxydierende Wirkung organischer Katalysatoren, der Oxydasen, wird durch Manganoborat sehr gesteigert.

Manganocarbonat: $\overset{II}{Mn}CO^3$ (kohlensaures Manganoxydul, Mangancarbonat). Das Manganocarbonat findet sich in der Natur als Manganspat in roten, hexagonalen Kristallen, welche meist jedoch durch das damit isomorphe Eisen-, Calcium- und Magnesiumcarbonat verunreinigt sind. Künstlich wird dasselbe bereitet durch Fällung einer Auflösung von Manganosulfat (1 : 10) mit einer Lösung von Natriumcarbonat, welche man unter Umrühren bis zur schwach alkalischen Reaktion zufügt:

$$MnSO^4 + Na^2CO^3 = MnCO^3 + Na^2SO^4.$$

Den entstandenen weißen Niederschlag wasche man zunächst durch Dekantieren aus, sammle ihn dann auf einem Filter oder auf einem Kolatorium, um ihn durch weiteres Auswaschen vollständig von dem gebildeten Natriumsulfat zu befreien, und ihn schließlich bei mäßiger Wärme zu trocknen.

Das Manganocarbonat verändert sich im feuchten Zustande an der Luft nicht, erst beim Trocknen färbt es sich etwas dunkler, indem sich eine geringe Menge von Manganoxyd bildet. Bei Luftzutritt geglüht, geht es, unter Abgabe von Kohlensäure, in Manganoxyduloxyd über.

2. Manganoxyd- oder Manganisalze.

Diese, den Eisenoxydsalzen entsprechenden Verbindungen des Mangans, in welchen dasselbe dreiwertig auftritt, sind nur von sehr unbeständiger Natur; infolge des sehr schwach elektropositiven Charakters der Manganiionen $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ neigen die Manganisalze in wässeriger Lösung stark zur hydrolytischen Spaltung, sie verwandeln sich daher, besonders in der Wärme, unter Abscheidung von Manganhydroxyd, leicht in Manganosalze. Die Farbe der Manganiionen scheint eine violettrote zu sein; die braune Farbe mancher Manganisalzlösungen wird durch hydrolytisch abgespaltenes Manganhydroxyd bedingt.

Das Manganisulfat: $\overset{III}{Mn^2}(SO^4)^3$, ist ein leicht zersetzbares, dunkelgrünes, in wenig Wasser mit dunkelroter Farbe lösliches, an der Luft zerfließendes Pulver, welches bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat, oder auf Mangansuperoxyd selbst, bei 100 bis 140° gebildet wird.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Manganisulfat unbeständige, dunkelviolett gefärbte, in Oktaedern kristallisierende Doppelverbindungen, die sogenannten Manganalaune.

Manganiphosphat: $\overset{III}{Mn}PO^4 + H^2O$, bildet ein grünlichgraues Pulver, welches von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, von konzentrierter Salzsäure aber unter Chlorentwickelung gelöst wird. Dasselbe wird gebildet beim allmählichen Eintragen einer konzentrierten Lösung von Manganonitrat: $Mn(NO^3)^2$, in Phosphorsäurelösung von 25 Proz., welche auf 100° erhitzt ist, und längeres Erhitzen der Mischung auf 100° C. Die

Flüssigkeit färbt sich zunächst amethystrot; allmählich scheidet sich ein grünlichgrauer Niederschlag ab, welcher zu sammeln und wiederholt mit Wasser auszuwaschen ist. [illegible] löst das Salz in der Wärme mit [illegible] Farbe [illegible].

Manganarsenat: $MnHAsO^4 + H^2O$, ist ein graues Pulver. Die Darstellung desselben entspricht der des Manganophosphats.

Säuren des Mangans und deren Salze.

Das Mangan verbindet sich mit Sauerstoff zu zwei wenig beständigen Säureanhydriden, denen zwei, als solche ebenfalls leicht zersetzbare Säuren entsprechen:

MnO^3: Mangansäureanhydrid,	H^2MnO^4: **Mangansäure,**
Mn^2O^7: Übermangansäureanhydrid.	$HMnO^4$: **Übermangansäure.**

Das Anhydrid der Übermangansäure: Mn^2O^7, entsteht, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Portionen in gut abgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure einträgt. Aus der so erhaltenen, intensiv grün gefärbten, vielleicht Manganpersulfat: $MnO^3 \cdot SO^4$, enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich das Übermangansäureanhydrid beim Stehen an feuchter Luft oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasser als ein schweres, grünlichschwarzes, metallisch glänzendes, leicht zersetzbares Liquidum ab, welches begierig Wasser anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst. Beim Aufbewahren erleidet das Übermangansäureanhydrid unter Abgabe von Sauerstoff eine Zersetzung, welche bei raschem Erwärmen sich sogar bis zur Explosion steigert.

Läßt man die grüne Lösung des Kaliumpermanganats in Schwefelsäure in einer Schale an der Luft stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit zunächst die metallglänzenden, grünschwarzen Tropfen des Übermangansäureanhydrids: Mn^2O^7, auf der Oberfläche aus. Letzteres zerfällt jedoch, namentlich im Sonnenlicht, alsbald in Sauerstoff und Mangansäureanhydrid: MnO^3, welches als violetter Dampf entweicht. Durch starke Abkühlung läßt sich letzterer zu einer amorphen, roten, in dicker Schicht fast schwarzen Masse kondensieren, die sich in Wasser mit hellroter Farbe löst. Diese höchst unbeständige Lösung scheint Mangansäure: H^2MnO^4, zu enthalten. Dem violett gefärbten Dampfe des Mangansäureanhydrids soll etwas Mangantetroxyd: MnO^4, von blauer Farbe, beigemischt sein (B. Franke).

Die Mangansäure: H^2MnO^4, ist im isolierten Zustande nicht bekannt; bei der Abscheidung aus ihren Salzen zersetzt sie sich in Übermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat. Aus ihren Salzen, welche Manganate genannt werden, geht jedoch hervor, daß sie eine zweibasische Säure ist. Die Manganate, welche isomorph mit den Sulfaten und Chromaten sind, lösen sich meist in Wasser, und zwar mit intensiv grüner Farbe. Diese Lösungen enthalten die zweiwertigen, grün gefärbten Manganationen: $MnO^{4''}$, welche sich in gewisser Beziehung den Sulfationen: $SO^{4''}$, und dem Chromation: $CrO^{4''}$, zur Seite stellen. Über das Verhalten dieser Lösungen siehe Kaliummanganat.

Kaliummanganat: K^2MnO^4.

Molekulargewicht: 197,2 *(195,84 H = 1; 197,30 O = 16).*

(In 100 Tln., K: 39,68, Mn: 27,88, O: 32,44 oder K^2O: 47,79, MnO^3: 52,21.)

Syn.: *Kalium manganicum*, mangansaures Kalium.

Geschichtliches. Schon Glauber machte im Jahre 1659 die Beobachtung, daß beim Schmelzen von Braunstein mit Salpeter eigentümliche Farbenerscheinungen auftreten, eine Tatsache, welche später von Pott (1740) und besonders von Scheele (1774) näher untersucht wurde.

Die Bezeichnung *Chamäleon minerale* ist für die durch Glühen von Braunstein mit Salpeter erhaltene Manganschmelze durch Scheele eingeführt worden. Mangansäure und Übermangansäure unterschied jedoch erst Forchhammer im Jahre 1820, bis im Jahre 1830 von Mitscherlich (1794 bis 1863) die Zusammensetzung beider Säuren, sowie auch die ihrer Kaliumsalze ermittelt wurde.

Darstellung. 100 Tle. Kalilauge vom spezif. Gew. 1,330 bis 1,334 (33⅓ Proz KOH) werden in einem blanken eisernen Kessel etwa bis auf den dritten Teil eingedampft, darauf in diese konzentrierte Lauge ein Gemisch aus 30 Tln. sehr fein gepulverten guten Braunsteins und 14 Tln. zerriebenen Kaliumchlorats — jedes für sich gepulvert und alsdann miteinander mittels eines Kartenblattes gemischt — eingetragen und hierauf die Mischung unter stetem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. Die so gewonnene trockene Masse wird in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rotglut so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der breiartigen Masse sich nach dem Erkalten in Wasser nahezu vollständig mit intensiv grüner Farbe auflöst. Das Erhitzen des Gemisches darf nicht bis zum vollständigen Schmelzen fortgesetzt werden, da in letzterem Falle eine Zersetzung des gebildeten Kaliummanganats eintritt:

$$3MnO^2 + 6KOH + KClO^3 = 3K^2MnO^4 + KCl + 3H^2O$$

Mangansuperoxyd	Kaliumhydroxyd	Kaliumchlorat	Kaliummanganat	Chlorkalium	Wasser.

Die heiße, breiartige Masse ist hierauf auf eine Eisenplatte auszugießen, nach dem Erkalten zu zerkleinern und mit kaltem Wasser auszuziehen.

Dampft man die durch Extraktion mit wenig Wasser bereitete, konzentrierte, klare, nötigenfalls durch Asbest filtrierte Lösung bei möglichstem Abschluß der Luft im Vakuum ein, so scheidet sich das Kaliummanganat in dunkelgrünen, fast schwarzen Kristallen ab.

Zur technischen Darstellung erhitzt man 3 Tle. festen Kalihydrats mit 2 Tln. sehr fein gepulverten, möglichst reinen Braunsteins bei Luftzutritt in einem eisernen Grapen so lange unter Umrühren bei dunkler Rotglut, bis sich die Masse nahezu vollständig in Wasser auflöst. Auch durch Zusammenschmelzen von 14 Tln. Ätzkali und 1 Tl. Salpeter und allmähliches Eintragen von 9 Tln. erhitzten, fein gepulverten Braunsteins wird Kaliummanganat bereitet. Die Operation ist beendet, wenn sich eine erkaltete Probe der grünen Schmelze klar in Wasser löst:

$$MnO^2 + 2KOH + O = K^2MnO^4 + H^2O.$$

Eigenschaften. Das Kaliummanganat kristallisiert in dunkelgrün gefärbten, fast schwarzen, rhombischen Kristallen, welche isomorph mit denen des Kaliumsulfats und des Kaliumchromats sind. In Wasser lösen sich dieselben leicht mit dunkelgrüner Farbe auf. Läßt

rtige Lösung an der Luft stehen, so geht die Farbe all- Blau und Violett in Rot über, indem sich Kalium-ildet (s. S. 891). Durch Erwärmen, durch Einleiten von hydrid oder durch Zusatz von Salpetersäure, oder von r Bromwasser wird diese Umwandlung sehr beschleunigt. ieses Farbenwechsels wurde das Kaliummanganat von den hemikern als *Chamäleon minerale* bezeichnet. Organische Sub-chweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere reduzierende en die Lösung des Kaliummanganats, indem sie dem wie dem Kaliumpermanganat (s. unten), Sauerstoff ent-Lösung des Kaliummanganats darf daher nicht durch ndern nur durch Asbest, Glaswolle oder ähnliche Substanzen werden.

triummanganat: Na^2MnO^4, wird erhalten durch längeres Glühen Teile Braunstein und Natriumnitrat, durch längeres Erhitzen von tznatron mit 3,5 Tln. Braunstein in flachen Gefäßen zur dunkeln unter häufigem Umrühren, sowie beim allmählichen Eintragen von rhitztem Braunsteinpulver in ein schmelzendes Gemisch aus 10 Tln. on und 1 Tl. Salpeter. Aus der stark abgekühlten konzentrierten scheiden sich grüne Kristalle: $Na^2MnO^4 + 10H^2O$, aus, welche is-nit dem Natriumsulfat und dem Natriumchromat sind.

yummanganat: $BaMnO^4$, entsteht am leichtesten beim Glühen ischen von 1 Tl. fein gepulverten reinen Braunsteins mit 4 Tln. nitrat und raschen Auswaschen der grünen Masse mit heißem Wasser (Forchhammer). Dasselbe wird auch gebildet beim Erwärmen von Kaliumpermanganat mit Barytwasser, sowie beim Fällen von Kaliummanganatlösung mit Chlorbaryum oder Baryumnitrat bei Siedehitze (Fleischer). Smaragdgrünes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver: **Barytgrün**. Letzteres wird nach R. Böttger von besonders schöner Farbe erhalten, wenn man den aus Kaliummanganat- und Baryumnitratlösung erhaltenen violetten Niederschlag mit $^1/_2$ bis 1 Tl. Baryumhydroxyd mischt und dieses Gemisch unter fortwährendem Umrühren in einer flachen Kupferschale bis zur schwachen Rotglut erhitzt.

Die **Übermangansäure**: $HMnO^4$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man erhält letztere in Gestalt einer roten, sehr leicht zersetzbaren Flüssigkeit durch Zerlegung von Baryumpermanganat mit einer berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. Die Salze der Übermangansäure, welche als **Permanganate** bezeichnet werden, lösen sich in Wasser mit tief violettroter Farbe. Die wässerigen Lösungen der Übermangansäure und der Permanganate enthalten die einwertigen, violettrot gefärbten **Permanganationen** $MnO^{4\prime}$, welche sich den **Perchlorationen** $ClO^{4\prime}$ zur Seite stellen.

Kaliumpermanganat: $KMnO^4$.

Molekulargewicht: 158,1 *(156,98 H = 1; 158,15 O = 16)*.

(In 100 Tln., K: 24,73, Mn: 34,79, O: 40,48 oder K^2O: 29,79, Mn^2O^7: 70,21.)

Syn.: *Kalium hypermanganicum, Kali hypermanganicum*, übermangansaures Kalium.

Über das Geschichtliche siehe Kaliummanganat.

Darstellung. Um das Kaliummanganat (s. oben) in Kaliumpermanganat zu verwandeln, weiche man die gepulverte grüne Schmelze jenes Salzes mit der doppelten Menge heißen Wassers auf, gieße die erzielte grüne Lösung nach dem Absetzen klar ab und rühre den Rückstand von neuem mit heißem Wasser an, um nach dem Absetzen die Lösung abermals klar abzugießen. Die letzten Anteile der Lösung sind durch Filtration durch Asbest — nicht durch Papier — zu klären. Die auf diese Weise erhaltenen, miteinander gemischten Flüssigkeiten werden alsdann im Wasserbade erwärmt und in dieselben so lange Kohlensäureanhydrid eingeleitet, bis sie eine rein rotviolette Farbe angenommen haben:

$3K^2MnO^4$	+	$2CO^2$	+	H^2O
Kaliummanganat		Kohlensäureanhydrid		Wasser
$= 2KMnO^4$	+	$MnO^2.H^2O$	+	$2K^2CO^3$
Kaliumpermanganat		Mangansuperoxydhydrat		Kaliumcarbonat.

Auch durch bloßes Kochen wird die Lösung des Kaliummanganats in eine solche von Kaliumpermanganat umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd:

$$3K^2MnO^4 + 3H^2O = MnO^2.H^2O + 4KOH + 2KMnO^4$$

Kaliummanganat — Kaliumpermanganat.

Eine ähnliche Umwandlung bewirkt ein Zusatz von Salpetersäure oder eine Behandlung der Lösung mit Chlor oder Brom.

Nachdem sich das Mangansuperoxydhydrat vollständig abgesetzt hat, ziehe man die klare Lösung mittels eines Hebers ab, filtriere die letzten trüben Anteile durch Asbest oder durch Glaswolle, und dampfe die Flüssigkeit, vor Staub geschützt, möglichst rasch so weit ein, bis sich auf der Oberfläche eine schwache Salzhaut bildet. Hierauf lasse man erkalten, sammle die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Trichter und trockne sie nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Dachziegel. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Kristallisationen erzielt werden.

Die technische Darstellung des Kaliumpermanganats geschieht in einer ähnlichen Weise unter Anwendung der konzentrierten Lösung der technisch bereiteten Kaliummanganatschmelze (s. S. 889). Nach Bayer u. Co. wird die Überführung des Kaliummanganats in Permanganat glatter durch Einleiten von ozonisierter Luft in die wässerige Lösung bewirkt:

$$2K^2MnO^4 + O + H^2O = 2KMnO^4 + 2KOH.$$

Behufs Gewinnung des rohen Kaliumpermanganats werden die geklärten Lösungen direkt zur Trockne verdampft.

Elektrolytische Darstellung des Kaliumpermanganats. Wird eine wässerige Kaliummanganatlösung der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt, so wird Kaliumpermanganat, Kaliumhydroxyd und Wasserstoff gebildet. Werden die Elektroden durch poröse Scheidewände getrennt, und die negative in die mit Wasser, die positive in die mit Kaliummanganatlösung gefüllte Abteilung eingeführt, so scheidet sich in letzterer

das Kaliumpermanganat aus, während in ersterer Kaliumhydroxyd und Wasserstoff eliminiert werden:

$$a)\ K^2MnO^4 = KMnO^4 + K,$$
$$b)\ K + H^2O = KOH + H.$$

Auch durch Elektrolyse von Kalilauge, in welche als negative Elektrode eine Platte aus porösem Kupferoxyd, als positive Elektrode ein mit Platindraht umwickeltes Stück Mangan oder Ferromangan eingesenkt ist, läßt sich Kaliumpermanganat erzeugen (R. Lorenz).

Eigenschaften. Das Kaliumpermanganat kristallisiert in wohlausgebildeten, metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen vom spezif. Gew. 2,71, welche isomorph mit dem Kaliumperchlorat: $KClO^4$, sind. Aus letzterem Grunde wird dem Kaliumpermanganat die Formel $KMnO^4$ zuerteilt, während man früher hierfür die Formel $K^2Mn^2O^8$ gebrauchte. Das Kaliumpermanganat löst sich in 20 Tln. Wasser von 15° und in 3 Tln. Wasser von 100° zu einer intensiv violettroten Flüssigkeit: Chamäleonlösung. Die konzentrierte Chamäleonlösung besitzt eine violett- bis blaurote, die verdünnte eine rein rote Färbung. Das Färbungsvermögen der Kaliumpermanganatlösung ist ein so intensives, daß eine wässerige Lösung 1:500000 in 20 cm hoher Schicht noch rötlich gefärbt erscheint. Kaliumpermanganatlösung 1:5000 absorbiert das gelbe und grüne Licht des Spektrums; bei einer Verdünnung von 1:50000 treten im Gelb und Grün des Spektrums fünf schwarze Absorptionsstreifen auf.

Bei der Aufbewahrung erleiden die Lösungen des Kaliumpermanganats, namentlich, wenn sie sehr verdünnt sind, allmählich unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat eine Zersetzung. Unter dem Einflusse des Lichts vollzieht sich diese Zersetzung mit noch größerer Leichtigkeit. Das Kaliumpermanganat gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, indem es sehr leicht einen Teil seines Sauerstoffs an oxydierbare anorganische und organische Substanzen abgibt. Vollziehen sich diese Oxydationen in neutraler Lösung, d. h. bei Abwesenheit einer freien Mineralsäure, so geben 2 Mol. $KMnO^4$ 3 At. Sauerstoff ab und es entsteht hierbei ein brauner, flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10} = 4MnO^2 + H^2O + KOH$; ist dagegen eine zur Lösung des bei der Oxydation entstehenden Niederschlages genügende Menge freier Mineralsäure vorhanden, so wird das der letzteren entsprechende Manganoxydulsalz gebildet:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{3C^2H^6O} + 4KMnO^4 = KH^3Mn^4O^{10} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{3C^2H^3KO^2} + 3H^2O$$

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{10FeSO^4} + 2KMnO^4 + 8H^2SO^4 = \underset{\text{Ferrisulfat}}{5Fe^2(SO^4)^3} + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O.$$

Bei letzterem Prozeß geben somit 2 Mol. $KMnO^4$ 5 At. Sauerstoff ab, welche zur Oxydation Verwendung finden.

Metallisches Quecksilber wird von Kaliumpermanganat schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, rascher noch unter Anwendung von

Wärme. Magnesium und Aluminium werden durch Kaliumpermanganat in der Kälte nicht, in der Siedehitze nur sehr langsam oxydiert. Kupfer und Zink erleiden hierdurch keine Veränderung.

Wasserstoffsuperoxyd entfärbt Kaliumpermanganatlösung (siehe S. 181); Schwefelwasserstoff scheidet daraus alles Mangan als Mangansuperoxydhydrat, gemengt mit Schwefel, aus. Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Ammoniakgas, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, sowie auch Wasserstoff allein, wirken ebenfalls reduzierend auf Kaliumpermanganatlösung ein. Auch Phosphor, Schwefel und Schwefelmetalle, Jod und Jodmetalle, Arsen und Arsenigsäureanhydrid, Antimon, Manganosalze usw. werden von Kaliumpermanganat oxydiert.

Da organische Stoffe entfärbend, d. h. reduzierend auf Kaliumpermanganat einwirken, so kann die Lösung desselben nicht durch Papier filtriert werden. Der Leichtigkeit, mit welcher das Kaliumpermanganat besonders organische Stoffe oxydiert, verdankt es auch seine Anwendung als Desinfektionsmittel, da es infolgedessen im hohen Maße die Fähigkeit besitzt, riechende Fäulnisstoffe, sowie schädliche Organismen durch Oxydation zu zerstören. Auf der leichten Reduzierbarkeit beruht auch die Anwendung des Kaliumpermanganats zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens und der organischen Substanzen im Trinkwasser (s. dort).

Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung des Kaliumpermanganats mit Kalilauge, so färbt sich dieselbe zunächst blauviolett, allmählich geht aber die Färbung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung von Kaliummanganat in Grün über. Es scheint jedoch diese Reduktion des Kaliumpermanganats zu Kaliummanganat nicht eine Eigenschaft des Kaliumhydroxyds zu sein, sondern nur durch die Gegenwart kleiner Mengen von organischen Substanzen veranlaßt zu werden, da frisch geschmolzenes, reines Ätzkali oder Ätznatron ebensowenig wie reine Ammoniaklösung eine solche Veränderung bewirken. Kocht man eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge, so entwickelt sich Sauerstoff; beim Erkalten scheidet sich alsdann ein dunkelgrünes, kristallinisches Pulver von Kaliummanganat ab:

$$2\,KMnO^4 + 2\,KOH = 2\,K^2MnO^4 + H^2O + O.$$

Wird Kaliumpermanganat in kalte, konzentrierte Schwefelsäure oder in höchst konzentrierte Phosphorsäure eingetragen, so erhält man eine grüne Lösung (vgl. S. 888), welche allmählich ozonisierten Sauerstoff in reichlicher Menge entwickelt. Wird die Lösung des Kaliumpermanganats in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoff Manganoxydulsulfat: $MnSO^4$, und Mangansuperoxydhydrat: $MnO^2 . H^2O$:

$$4\,KMnO^4 + 3\,H^2SO^4 = MnSO^4 + 2\,K^2SO^4 + 3(MnO^2 . H^2O) + 7\,O.$$

Über das Verhalten der Lösung des Kaliumpermanganats in konzentrierter Schwefelsäure an feuchter Luft siehe S. 888.

In starker Verdünnung ist Schwefelsäure zunächst ohne Einwirkung auf Kaliumpermanganat, allmählich erfolgt jedoch auch hier eine Zersetzung, unter Abgabe von Sauerstoff, namentlich bei anhaltendem, starkem Schütteln. Die Abgabe von Sauerstoff ist unter letzteren Bedingungen noch weit beträchtlicher, wenn die angesäuerte Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd, die hierbei eine Oxydation erfahren, in geschlossenen Gefäßen in innige Berührung gebracht wird. Aus Salzsäure macht das Kaliumpermanganat, unter Bildung von Manganchlorür: $MnCl^2$, Chlor frei:

$$2KMnO^4 + 16HCl = 2MnCl^2 + 2KCl + 8H^2O + 10Cl.$$

Beim Glühen geben 2 Mol. des Kaliumpermanganats 6 At. Sauerstoff ab; nach dem sorgfältigen Auswaschen des Rückstandes resultiert ebenfalls eine Verbindung von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10}$.

Prüfung. Die Reinheit des Kaliumpermanganats gibt sich zunächst zu erkennen durch die gute Ausbildung, die trockene Beschaffenheit und den stahlblauen Glanz der Kristalle. In Wasser seien dieselben (1 : 20) zu einer violettrot gefärbten, nichts absetzenden Flüssigkeit löslich. Die wässerige Lösung (1 : 1000) reagiere neutral. Soll das Salz auf Chlorkalium, Kaliumsulfat oder Kaliumnitrat geprüft werden, so entfärbe man zunächst die Lösung desselben (1 : 25) durch Digestion mit etwas Alkohol, und prüfe alsdann das Filtrat auf jene Salze. Die Anwesenheit von Chlorkalium macht sich durch eine Trübung kenntlich, welche eine Probe der mit Salpetersäure angesäuerten, manganfreien Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitratlösung erleidet, die von Kaliumsulfat durch eine Trübung, welche salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung in einer anderen Probe derselben verursacht.

Behufs Prüfung auf Kaliumnitrat vermische man eine dritte Probe jenes manganfreien Filtrats mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure und überschichte die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung. Eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten auftretende braune Zone beweist die Anwesenheit der Salpetersäure.

Anwendung. Das Kaliumpermanganat dient als äußerliches Arzneimittel, als Oxydationsmittel, zu maßanalytischen Zwecken, als Desinfektionsmittel usw. Dasselbe werde vor Staub und Licht geschützt in Gefäßen aufbewahrt, die gut mit Glasstopfen verschlossen sind.

Titrierte Kaliumpermanganatlösung. Chamäleonlösung.

Zur Herstellung einer titrierten Chamäleonlösung löse man sich 4 bis 5 g Kaliumpermanganat (ungefähr gewogen) zu 1000 ccm auf, gieße diese Lösung nach mehrtägigem Absetzenlassen von dem geringen Bodensatze klar ab und stelle dann ihren Wirkungswert fest. Letzterer läßt sich derartig bemessen, daß man ermittelt, wieviel Gramm $KMnO^4$ in 1 ccm enthalten sind: Kaliumpermanganattiter, oder welcher Menge metallischen Eisens jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht: Eisentiter. Diese Einstellung kann direkt gegen metallisches Eisen (s. unten), gegen Ammonium-Ferrosulfat, gegen Oxalsäure, gegen Kaliumtetraoxalat, sowie gegen Jodkalium und Natriumthiosulfat

geschehen. Von diesen Methoden ist die letztere die bequemste und zuverlässigste.

a) Gegen Eisen. Eine beliebige Menge rostfreien Blumen- oder Klavierdrahts werde genau abgewogen (etwa 0,1 g), in einer mit Bunsenschem Verschluß (vgl. S. 819) versehenen Kochflasche in 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit luftfreiem Wasser verdünnt und hierauf mit so viel der einzustellenden Chamäleonlösung (aus einer Gay-Lussacschen Bürette) versetzt, bis die Mischung eine bleibende blaß rosarote Färbung[1]) angenommen hat. Nach der Gleichung:

$$\underset{2779\,=\,559\,Fe}{10[FeSO^4 + 7H^2O]} + \underset{316,2}{2KMnO^4} + 8H^2SO^4 = 5[Fe^2(SO^4)^3] + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 78H^2O$$

entsprechen dann 559 Gew.-Tle. Eisen 316,2 Gew.-Tln. $KMnO^4$. Angenommen, man habe 0,11 g Eisen abgewogen und deren Lösung habe zur Titration 13,2 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung verbraucht, so enthielten 13,2 ccm davon 0,06222 g $KMnO^4$, oder 1 ccm = 0,004713 g $KMnO^4$:

$$559 : 316,2 = 0,11 : x; \quad x = 0,06222.$$

Da ferner 13,2 ccm dieser Chamäleonlösung 0,11 g Eisen entsprechen, so entspricht 1 ccm 0,008333 g Fe oder 0,041425 g ($FeSO^4 + 7H^2O$):

$$\underset{55,9}{Fe} : \underset{277,9}{(FeSO^4 + 7H^2O)} = 0,008333 : x; \quad x = 0,041425$$

Bei genauen Titerstellungen ist noch zu berücksichtigen, daß 100,3 Tle. Blumen- oder Klavierdraht nur 100 Tln. reinen Eisens entsprechen.

b) Gegen Ammonium-Ferrosulfat. 3,919 g zerriebenen und zwischen Fließpapier gepreßten, reinen Ammonium-Ferrosulfats: [$FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$] werden in einem 100 ccm-Kolben in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung messe man mittels einer Pipette 10 ccm in ein Becherglas ab, füge noch 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm luftfreien Wassers zu und titriere mit der einzustellenden Chamäleonlösung bis zur bleibenden blaß rosaroten Färbung[1]). Die zu dieser Titration verbrauchte Cubikcentimeterzahl der Chamäleonlösung enthält 0,03162 g $KMnO^4$, bezüglich entspricht 0,0559 g Fe oder 0,2779 g ($FeSO^4 + 7H^2O$).

Nach der Gleichung:

$$\underset{3919\,=\,559\,Fe}{10[FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O]} + \underset{316,2}{2KMnO^4} + 8H^2SO^4 = 5[Fe^2(SO^4)^3] + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 10(NH^4)^2SO^4 + 68H^2O$$

entsprechen 3919 Gew.-Tle. [$FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$] = 559 Gew.-Tln. Fe = 316,2 Gew.-Tln. $KMnO^4$; 10 ccm obiger Lösung = 0,3919 g [$FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$] = 0,0559 g Fe entsprechen somit 0,03162 g $KMnO^4$.

Angenommen, es seien zur Titration von 0,3919 g [$FeSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$] 6,7 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so würden in denselben 0,03162 g $KMnO^4$ enthalten sein, oder 1 ccm derselben würde enthalten 0,004719 g $KMnO^4$. Jene 6,7 ccm Chamäleonlösung würden ferner 0,0559 g Fe, oder 1 ccm derselben = 0,008343 g Fe entsprechen.

c) Gegen Oxalsäure. 0,63 g zerriebener und zwischen Fließpapier gepreßter chemisch reiner Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, werde zu 100 ccm gelöst und von dieser Lösung 10 ccm = 0,063 g [$C^2H^2O^4 + 2H^2O$] zur Ein-

[1]) Man stelle das Gefäß auf weißes Papier.

stellung verwendet. Zu diesem Zwecke verdünne man dieselben in einem Becherglase mit der zehnfachen Menge Wasser, füge 2 bis 3 g reiner konzentrierter Schwefelsäure zu, erwärme die Mischung auf etwa 90° C und setze von der einzustellenden Chamäleonlösung, unter Umrühren, so viel zu, bis eine bleibende blaßrote Färbung[1]) eintritt. Die zu dieser Titration verbrauchte Cubikcentimeterzahl der Chamäleonlösung enthält 0,03162 g $KMnO^4$, bezüglich entspricht 0,0559 g Fe oder 0,2779 g ($FeSO^4 + 7H^2O$).

Nach der Gleichung:

$$\underset{630}{5(C^2H^2O^4 + 2H^2O)} + \underset{316,2}{2KMnO^4} + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 10CO^2 + 18H^2O$$

entsprechen 630 Gew.-Tle. ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) 316,2 Gew.-Tln. $KMnO^4$; 10 ccm obiger Lösung = 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) entsprechen somit 0,03162 g $KMnO^4$. Da nun 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) gegen Kaliumpermanganat den gleichen Wirkungswert haben wie 0,0559 g Fe, so ergibt sich somit auch unmittelbar der Eisentiter der einzustellenden Chamäleonlösung.

Angenommen, es seien zur Titration von 0,063 g ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) 6,7 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so würden in denselben 0,03162 g $KMnO^4$ enthalten sein, bezüglich sie würden 0,0559 g Fe entsprechen, oder 1 ccm Chamäleonlösung = 0,004719 g $KMnO^4$ oder = 0,008343 g Fe.

An Stelle der 10 ccm obiger Oxalsäurelösung kann man auch 10 ccm Kaliumtetraoxalatlösung 0,635 g: 100 ccm (vgl. S. 574) zur Einstellung der Chamäleonlösung verwenden.

d) Gegen Jodkalium und Natriumthiosulfat (Volhard). Diese sehr bequeme und besonders zuverlässige Einstellungsmethode beruht darauf, daß 2 Mol. $KMnO^4$ aus angesäuerter Jodkaliumlösung 10 At. Jod abscheiden, die dann durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung dem Gewicht nach ermittelt werden können:

$$10KJ + \underset{\substack{316,2 \\ (63,24)}}{2KMnO^4} + 16HCl = \underset{\substack{1270 \\ (254)}}{10J} + 8H^2O + 2MnCl^2 + 12KCl$$

$$\underset{496}{2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)} + \underset{254}{2J} = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O.$$

Nach obigen Gleichungen entsprechen:

	63,24 g $KMnO^4$	254 g J	496 g $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$
oder	31,62 g „	127 g „	248 g „
„	3,162 g „	12,7 g J	24,8 g „

Die $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält jedoch 24,8 g ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) zu 1000 ccm gelöst; jene 1000 ccm letzterer Lösung werden somit 3,162 g $KMnO^4$ oder 1 ccm derselben 0,003162 g $KMnO^4$ entsprechen.

Zu dieser Einstellung löse man etwa 1 g jodsäurefreien Jodkaliums in 20 ccm Wasser, säuere diese Lösung stark mit Salzsäure an und füge unter Umschwenken 10 ccm der einzustellenden Chamäleonlösung zu. Das hierdurch ausgeschiedene, durch den Überschuß an Jodkalium jedoch in Lösung gehaltene Jod werde hierauf mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. S. 244). Letztere Lösung ist jedoch zuvor durch Einstellung gegen Kaliumdichromat (s. S. 596) auf ihren richtigen Gehalt zu prüfen.

Angenommen, es seien unter obigen Bedingungen 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht,

[1]) Man stelle das Gefäß auf weißes Papier.

so würden die angewendeten 10 ccm Chamäleonlösung 15 × 0,003162 g $KMnO^4$ = 0,04743 g $KMnO^4$ oder 1 ccm 0,004743 g $KMnO^4$ enthalten. Da 316,2 Gew.-Tle. $KMnO^4$ 559 Gew.-Tln. Eisen: Fe, und 2779 Gew.-Tln. Eisenvitriol: $FeSO^4 + 7H^2O$, entsprechen, so läßt sich hieraus auch der Eisentiter leicht berechnen.

Die übrigen Salze der Übermangansäure haben sowohl in ihrem Äußeren, als auch in ihren Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Auch sie bilden gewöhnlich tiefviolette, in Wasser leicht mit roter Farbe lösliche Kristalle, welche meist auf eine ähnliche Weise wie das Kaliumsalz bereitet werden.

Natriumpermanganat: $NaMnO^4 + 3H^2O$, wird in ähnlicher Weise wie das Kaliumpermanganat dargestellt. Es ist sehr hygroskopisch und daher nur schwer kristallisierbar.

Ammoniumpermanganat: $(NH^4)MnO^4$, ist isomorph mit dem Kaliumsalz. Es wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumpermanganat und Ammoniumsulfat oder von Silberpermanganat und Chlorammonium. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt.

Baryumpermanganat: $BaMn^2O^8$, bildet nadelförmige, fast schwarz gefärbte Kristalle. Man erhält dasselbe durch Zersetzung von Baryummanganat, welches in Wasser aufgeschwemmt ist, durch Kohlensäureanhydrid oder durch Einwirkung von Chlorbaryum auf Silberpermanganat.

Zur Darstellung des Baryumpermanganats löst man nach W. Muthmann 100 g Kaliumpermanganat und 140 g Baryumnitrat in $1^1/_2$ Liter siedenden Wassers und trägt in diese Lösung Barythydrat in Portionen von 20 g ein. Man erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, bis keine Sauerstoffentwickelung mehr stattfindet, setzt wiederum 20 g Barythydrat zu, erwärmt weiter, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, einige Stunden und fährt mit dem Zusatz des Barythydrats fort, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach dem Absetzen wird letztere abgegossen und der Niederschlag durch fünfmaliges Dekantieren mit je 5 Liter siedenden Wassers ausgewaschen. Nach dem Absaugen ist der aus Baryummanganat: $BaMnO^4$, bestehende Niederschlag noch zehnmal mit heißem Wasser auszuwaschen, hierauf in 1 Liter Wasser zu suspendieren und in diese Mischung 10 Stunden lang gleichzeitig Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf bis zur vollständigen Zersetzung einzuleiten. Nach dem Absetzen ist die Lösung schließlich durch Asbest zu filtrieren und zur Kristallisation einzudampfen.

Calciumpermanganat: $CaMn^2O^8 + 5H^2O$, Strontiumpermanganat: $SrMn^2O^8 + 4H^2O$, und Magnesiumpermanganat: $MgMn^2O^8 + 6H^2O$, sind zerfließliche Salze.

Zinkpermanganat: $ZnMn^2O^8$, kristallisiert in leicht zersetzlichen, tief dunkelrot gefärbten, tafelförmigen Kristallen. Dasselbe wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumpermanganat und Zinksulfat oder von Silberpermanganat und Chlorzink. Die hierbei erzielte, violettrot gefärbte Lösung ist im Vakuum einzudampfen.

Das spezifische Gewicht der Zinkpermanganatlösung beträgt bei 15° C nach J. Biel:

Proz. $ZnMn^2O^8$.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spezif. Gew. . .	1,010	1,019	1,029	1,039	1,049	1,059	1,069	1,080	1,090	1,101

Schwefelverbindungen des Mangans.

Es sind zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Mangan bekannt:

MnS: Einfach-Schwefelmangan,
MnS^2: Zweifach-Schwefelmangan.

Das Einfach-Schwefelmangan: MnS, kommt in der Natur in schwarzen, würfelförmigen Kristallen als Manganblende vor. Künstlich wird dasselbe als ein grünes Pulver durch Erhitzen der Manganoxyde im Schwefelwasserstoffstrom erhalten.

Aus den Lösungen der Manganoxydulsalze scheiden die Sulfüre der Alkalimetalle einen fleischroten Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan ab, welcher sich an der Luft leicht oxydiert und dadurch eine braune Farbe annimmt. Bleibt dieses fleischrote Mangansulfür acht Tage lang mit frisch bereitetem Schwefelammonium in Berührung, so nimmt es, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, eine grüne Farbe an. Ein grün gefärbtes, kristallinisches Einfach-Schwefelmangan resultiert auch bei der Einwirkung von H^2S auf stark verdünnte, ammoniakalische Mangansalzlösung bei 0°, sowie beim Erhitzen des fleischroten MnS in einer Kohlensäureatmosphäre auf 320° C.

Das Zweifach-Schwefelmangan: MnS^2, findet sich natürlich als Hauerit in rotbraunen, regulären Kristallen.

Chrom, Cr.

Atomgewicht 52,1 (*51,7 H = 1*), zwei- und dreiwertig[1]).

Geschichtliches. Das Chrom wurde im Jahre 1797 von Vauquelin (1763 bis 1829) in dem bereits früher bekannten sibirischen Rotbleierz entdeckt. Vauquelin erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen, eigentümlichen Säure, deren metallische Grundlage er nach dem griechischen Worte χρῶμα: Farbe, benannte, da die Verbindungen derselben sich meist durch eine schöne Färbung auszeichnen. 1798 wurde das Chrom im Smaragd, 1799 im Chromeisenstein und 1800 im Serpentin aufgefunden.

Vorkommen. Im metallischen Zustande findet sich das Chrom nicht in der Natur, auch seine Verbindungen sind weder sehr verbreitet, noch finden sie sich in größerer Menge vor. Das wichtigste Chromerz ist der Chromeisenstein: $FeCr^2O^4 = FeOCr^2O^3$, eine mit dem Magneteisenstein isomorphe Verbindung. Derselbe findet sich meist in derben kristallinischen Massen vom spezif. Gew. 4,4 bis 4,6, die einen undeutlich muscheligen Bruch besitzen, seltener in schwarzen, oktaedrischen Körnern. In ersterer Form kommt der Chromeisenstein besonders vor auf den Shetlandinseln, in Pennsylvanien, in Norwegen, im Banat (bei Alt-Orsowa), im Ural (bei Jekaterinenburg), in Neu-Caledonien usw., in letzterer Gestalt in Nord-Griechenland und Ile-à-Vaches. Seltener als im Chromeisenstein findet sich das Chrom als

---

[1]) In den Salzen der Chromsäure: H^2CrO^4, den Chromaten, welche isomorph mit den Sulfaten sind, fungiert das Chrom als vier-, bzw. sechswertiges Element.

Rotbleierz (Krokoit): $PbCrO^4$, als Vauquelinit: $PbCrO^4 + CuCrO^4 + PbO$, als Phönicit (Melanochroit): $2PbCrO^4 + PbO$. Verschiedene Mineralien, wie der Beryll, der Smaragd, der Serpentin, verdanken ihre Färbung einem kleinen Gehalt an Chromoxyd. Spuren von Chrom kommen ferner in einigen Silicaten, Glimmern, Augiten usw., sowie im Platinerz, in einigen Meteorsteinen und in einem Eisen-Aluminiumphosphat der Insel Los Roques vor.

Darstellung. Das Chrom wird in metallischem Zustande gewonnen durch Glühen eines Gemisches aus Chromchlorid, Chlorkalium, Chlornatrium und metallischem Zink; durch Reduktion von Chromoxyd mittels Kohle bei stärkster Weißglut oder der Temperatur der elektrischen Öfen, sowie durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium oder mit Magnesium. Auch durch Elektrolyse einer angesäuerten Chromalaunlösung oder einer chromchloridhaltigen Chromchlorürlösung läßt sich das Chrom gewinnen.

Zur Darstellung des Chroms löst man 100 g $K^2Cr^2O^7$ in möglichst wenig Wasser, fügt 400 g Salzsäure von 1,124 spezif. Gew. und allmählich 100 ccm Alkohol von 80 Proz. zu. Hierauf dampft man die erzielte grüne Lösung mit 100 g KCl zur Trockne ein, vermischt das restierende Chromchlorid-Chlorkalium: $CrCl^3 + KCl$, mit 50 g Magnesiumfeile und erhitzt die Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel $^1/_2$ Stunde lang zur Rotglut. Das gebildete Chrom bleibt nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser und mit verdünnter Salpetersäure als hellgraues Pulver zurück (Glatzel).

Als graues, meist amorphes Pulver scheidet sich das Chrom ab, wenn eine Lösung von Chrominitrat in Zinngefäßen bei Winterkälte aufbewahrt wird (C. Goldschmidt). Als Regulus resultiert das Chrom nach dem H. Goldschmidtschen Thermitverfahren durch Reduktion von Chromoxyd mit Aluminium (s. dort) bei Weißglut.

Chromeisenlegierungen: Ferrochrom, von 25 bis 75 Proz. Chromgehalt, finden zur Herstellung von Chromstahl Verwendung. Chromstahl besitzt die Widerstandsfähigkeit eines harten Stahls, ohne die Brüchigkeit eines solchen zu zeigen. Zur Darstellung des Ferrochroms wird fein gepulverter Chromeisenstein mit gepulverter Bessemerschlacke und Teer in solchem Verhältnis gemischt, daß der Kohlenstoff des letzteren zur Reduktion des Chromeisensteins ausreicht. Die aus dieser Masse geformten Briketts werden dann in der reduzierenden Flamme des Hoh- oder Flammenofens einer intensiven Hitze ausgesetzt.

Eigenschaften. Das metallische Chrom bildet ein graues, kristallinisches, zum Teil aus mikroskopisch kleinen Rhomboedern (nach W. Prinz regulären Pyramidenwürfeln) bestehendes, sehr schwer (gegen 2000°) schmelzbares, nicht magnetisches Pulver vom spezif. Gew. 6,92 (Moissan). Das nach dem Verfahren von H. Goldschmidt als Regulus gewonnene Chrom bildet sehr harte, glänzende, weißgraue kompakte Massen mit blätterig-kristallinischem Gefüge. An der Luft oxydiert sich das Chrom, selbst bei Glühhitze, nur sehr langsam.

Salzsäure löst das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoff, ebenso verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure, selbst heiße, konzentrierte, wirkt nicht auf dasselbe ein, da es hierdurch, ähnlich wie das Eisen (s. S. 809), in einen „passiven“ Zustand übergeht.

Erkennung. Das Chrom und seine Verbindungen können leicht durch folgendes Verhalten erkannt werden: Schmilzt man eine Chromverbindung mit etwas kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf dem Platinblech oder in einem Porzellantiegel, so erhält man eine gelbe, chromsaures Alkali enthaltende Schmelze, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtrieren eine gelb gefärbte Lösung liefert, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure die unter Chromsäure angegebenen Reaktionen liefert. — Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der oxydierenden, wie auch in der reduzierenden Lötrohrflamme grün gefärbt, wogegen die Boraxperle nur in der Reduktionsflamme eine schön grüne Färbung von borsaurem Chromoxyd annimmt, in der Oxydationsflamme aber infolge der Bildung von chromsaurem Natrium gelb gefärbt erscheint.

Quantitative Bestimmung. Das Chrom wird gewöhnlich als Chromoxyd: Cr^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Chrom bereits als Chromoxydsalz vorhanden, so versetzt man die erkaltete, verdünnte Lösung desselben mit Ammoniak in geringem Überschuß, läßt an einem warmen Orte absetzen, filtriert die wasserhelle Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Chromhydroxyd ab, wäscht letzteres sorgfältig aus, trocknet, glüht in einem gut bedeckten Tiegel und wägt dasselbe. Ein größererer Überschuß von Ammoniak ist bei der Fällung des Chromhydroxyds zu vermeiden, da in demselben das Chromhydroxyd, namentlich bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, mit rotvioletter Farbe etwas löslich ist. In letzterem Falle ist die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, bis das freie Ammoniak nahezu verjagt ist, zu erwärmen.

Ist das Chrom in einer Flüssigkeit als Chromsäure oder als Chromat vorhanden, so führe man dieselbe in nicht zu verdünnter Lösung durch Kochen mit Salzsäure und etwas Alkohol zunächst in Chromoxydsalz über und verfahre alsdann, nach der Verjagung des Alkohols, wie oben erörtert.

Die Umrechnung der auf diese Weise ermittelten Chromoxydmenge auf Chrom oder Chromsäureanhydrid geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(152,2)}{Cr^2O^3} : \underset{(104,2)}{2\,Cr} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x$$

$$\underset{(152,2)}{Cr^2O^3} : \underset{(200,2)}{2\,CrO^3} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x.$$

Um das Chrom in den Chromaten maßanalytisch zu bestimmen, versetze man die salzsaure oder schwefelsaure, nicht zu verdünnte, eisenfreie Lösung mit Jodkalium, lasse die Mischung gut bedeckt einige Zeit stehen und titriere das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vgl. S. 596). 2 Atome Chrom = 104,2 Tle. scheiden unter obigen Bedingungen 6 Atome Jod = 762 Tle. aus.

Verbindungen des Chroms.

Chlorverbindungen.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Chrom zu zwei Verbindungen:

$CrCl^2$: Chromchlorür, und $CrCl^3$: Chromchlorid.

Chromchlorür: $CrCl^2$. Das Chromchlorür wird als eine weiße, kristallinische Masse erhalten durch Überleiten von Wasserstoff über erwärmtes

Chromchlorid. In Wasser löst sich das Salz leicht mit blauer Farbe auf. Die Lösung des Chromchlorürs, welche auch durch Lösen von Chrom in Salzsäure oder durch Reduktion von Chromchlorid mit Zink und Salzsäure bereitet werden kann, enthält die zweiwertigen, blau gefärbten Chromoionen $Cr^{\cdot\cdot}$; dieselbe nimmt an der Luft begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich infolgedessen in eine grüne Flüssigkeit, die ein Chromoxychlorür: $CrOCl^2$, gelöst enthält. Chromchlorürlösung dient daher als Absorptionsmittel für Sauerstoff. Zu diesem Zwecke scheidet man durch Natriumacetat aus obiger, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhaltenen Chromchlorürlösung Chromoacetat: $Cr(C^2H^3O^2)^2$, ab und löst letzteres bei Luftabschluß in Salzsäure.

Dem festen Chromchlorür scheint die Formel Cr^2Cl^4 zuzukommen, in Dampfform erleidet es jedoch allmählich eine Dissoziation zu 2 Mol. $CrCl^2$. Bei 1300 bis 1400° C wurde das spezifische Gewicht des Dampfes von Nilson und Petterson zu 7,8 (Luft = 1) ermittelt, während sich für Cr^2Cl^4 8,52 berechnet. Leitet man bei 0° in konzentrierte Chromchlorürlösung Chlorwasserstoff, so scheiden sich blaue Blättchen: $CrCl^2 + 4H^2O$, aus.

Chromchlorid: $CrCl^3$. Das Chromchlorid wird wasserfrei in prächtigen, pfirsichblütroten, glänzenden Blättchen gewonnen durch Glühen eines innigen Gemenges aus Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome. Zu diesem Zwecke formt man aus 50 Tln. Chromoxyd, 50 Tln. Holzkohlenpulver und etwas Stärkekleister 2 bis 3 cm lange Stücke und glüht dieselben nach dem Trocknen, bedeckt mit Kohlenpulver, in einem verschlossenen hessischen Tiegel. Nach dem Erkalten bringt man diese Stücke in ein weites Porzellanrohr, erhitzt dieselben darin zum starken Glühen und leitet dann einen trockenen Chlorstrom darüber. Das gebildete Chromchlorid setzt sich in den vorderen, nicht erhitzten Teilen des Rohres an (Wöhler). Das so erhaltene Chromchlorid ist im reinen Zustande in Wasser unlöslich, fügt man jedoch eine Spur Chromchlorür zu, so löst es sich leicht und vollständig zu einer grün gefärbten Flüssigkeit auf. Diese grün gefärbte Lösung enthält nicht die dreiwertigen, violett gefärbten Chromiionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern infolge hydrolytischer Spaltung komplexe, anscheinend einwertige, grün gefärbte Ionen $CrCl(OH)^{\cdot}$ (?). Durch Erhitzen an der Luft verliert das Chromchlorid Chlor, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff; infolgedessen geht es zunächst in ein Oxychlorid, schließlich ganz in Chromoxyd über. Die Dampfdichte des Chromchlorids wurde von Nilson und Petterson bei 1200 bis 1300° C entsprechend der Formel $CrCl^3$ ermittelt, bei etwas niedrigerer Temperatur entspricht dieselbe einem Gemisch der Verbindungen Cr^2Cl^6 und $CrCl^3$.

In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure, ebenso als Rückstand bei der Darstellung von Chlor aus Kaliumdichromat (s. S. 231). Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Chromchlorid beim langsamen Verdunsten in grünen, sehr leicht löslichen Kristallen von der Zusammensetzung: $CrCl^3 + 6H^2O$, ab.

Chrombromür: $CrBr^2$, und Chrombromid: $CrBr^3$, werden wie die Chlorverbindungen dargestellt. Ersteres bildet eine weiße, letzteres eine fast schwarze, kristallinische Masse.

Chromfluorid: $CrF^3 + 9H^2O$, entsteht nach Fabris als violetter, kristallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag beim Zusammenbringen der Lösungen von violettem Chromisulfat und Fluorammonium. Ein grünes Chromfluorid: $CrF^3 + 4H^2O$, wird nach R. Koepp beim Lösen von Chromhydroxyd in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Als Beize zum

fohlen. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle liefert letzteres nu grüne, schwer lösliche Doppelsalze, z. B.:

$$CrF^3 + 2KF + H^2O; \quad CrF^3 + 2NH^4F + H^2O.$$

f- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chroms.

und Sauerstoff verbinden sich in verschiedenen Mengenverhält- sind bekannt:

CrO: Chromoxydul,
Cr^2O^3: Chromoxyd,
CrO^3: Chromsäureanhydrid.

ßer diesen drei, im isolierten Zustande bekannten Verbindungen noch ein Chromsuperoxyd (chromsaures Chromoxyd): CrO^2 oder und ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Chromoxyduloxyd: u existieren. Dagegen ist ein dem Übermangansäureanhydrid ent- des Überchromsäureanhydrid: Cr^2O^7, bisher nicht bekannt 180). Über die Verbindung CrO^4 s. Anhang.

romoxydul: CrO. Das Chromoxydul ist wegen seiner großen Ver- haft zum Sauerstoff im reinen Zustande nicht bekannt. Dasselbe ein schwarzes Pulver bei der Oxydation von Chromamalgam an der tstehen (Férée).

s Chromhydroxydul: $Cr(OH)^2$, scheidet sich aus einer Lösung omchlorür auf Zusatz von Kalihydrat als ein gelber Niederschlag ab. besitzt jedoch eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß es sser zersetzt und sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Chrom- oxyduloxyd verwandelt.

Chromoxyd: Cr^2O^3. Das Chromoxyd kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Als amorphes, heller oder dunkler grün gefärbtes Pulver wird dasselbe erhalten durch Glühen von Chromhydroxyd, von Chromsäure- anhydrid, von Ammoniumdichromat und von Mercurodichromat. Auch durch Glühen eines Gemenges gleicher Teile Kaliumdichromat und Salmiak oder besser eines Gemenges aus 5 Tln. Kaliumdichromat und 1 Tl. Schwefel (Dietrich), und Auslaugen der in beiden Fällen entstehenden Masse, kann das Chromoxyd bereitet werden:

$$K^2Cr^2O^7 + S = Cr^2O^3 + K^2SO^4.$$

In dunkelgrünen, fast schwarzen, glänzenden, sehr harten Kristallen vom spezif. Gew. 5,21, welche mit dem Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind, wird das Chromoxyd erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromchlorid oder von Chromylchlorid: CrO^2Cl^2, durch ein glühendes Rohr leitet, oder wenn man ein Gemisch aus gleichen Teilen Kaliumdichromat und Kochsalz unter einer Decke von Kochsalz stark glüht und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auslaugt.

Das stark geglühte Chromoxyd ist selbst in konzentrierten Säuren nahezu unlöslich. Durch Erhitzen erleidet das Chromoxyd keine Veränderung. Erst im stärksten Gebläsefeuer schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Von schmelzendem Glase wird das Chromoxyd mit schön grüner Farbe gelöst; dasselbe findet daher Anwendung in der Glas- und Porzellanmalerei.

Das Chromoxyd hat nur schwach basische Eigenschaften, indem es sowohl mit Säuren als auch mit Basen sich verbindet. Zu letzteren Verbindungen: Chromiten, zählt der Chromeisenstein: $FeO . Cr^2O^3$ (s. S. 898), das

Zinkchromit: $ZnO.Cr^2O^3$, das **Manganchromit**: $MnO.Cr^2O^3$. Letztere Verbindungen resultieren beim Zusammenschmelzen der betreffenden Oxyde mit Borsäureanhydrid bei Weißglut.

Chromhydroxyd: $Cr(OH)^3$. Das Chromhydroxyd scheidet sich aus den Lösungen der Chromoxydsalze auf Zusatz von Ammoniak als ein voluminöser, bläulichgrüner Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $Cr(OH)^3 + 2H^2O$, nach dem Trocknen bei 100° der Formel $Cr(OH)^3$ entspricht. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Chromhydroxyd in Chromoxyd und Wasser. Steigert man die Temperatur noch höher, so erglüht plötzlich die ganze Masse des Chromoxyds, nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an und verliert gleichzeitig ihre Löslichkeit in Säuren. In einem Überschuß von Ammoniak ist das frisch gefällte Chromhydroxyd unter Bildung von komplexen Chromi-Ammoniakionen mit rötlicher Farbe etwas löslich; durch Erwärmen wird es jedoch vollständig wieder aus dieser Lösung abgeschieden.

Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Chromoxydsalze alkalihaltiges Chromhydroxyd ab, welches sich in einem Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Alkalichromit, z. B. $Cr(OK)^3$, bzw. $Cr(OH)^2OK$, mit grüner Farbe leicht löst; durch Kochen werden diese Chromite wieder zersetzt, so daß das Chromhydroxyd wieder vollständig aus dieser Lösung abgeschieden wird.

Unter dem Namen **Guignets Grün** wird ein durch schön grüne Farbe ausgezeichnetes Chromhydroxyd von der Zusammensetzung $2Cr^2O^3 + 3H^2O$ oder $Cr^2O^3 + 2Cr(OH)^3$ in den Handel gebracht. Dasselbe wird erhalten durch Glühen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Kaliumdichromat mit Borsäure, und Auslaugen der Masse mit Wasser. Es wird hierbei zunächst borsaures Chromoxyd gebildet, welches bei der Behandlung mit Wasser hydrolytisch in Borsäure und Chromhydroxyd zerfällt.

Als **Chromgrüne** kommen sowohl Chromoxyde verschiedener Bereitung, als auch gemischte Chromate in den Handel. Dieselben enthalten nicht selten Kaliumchromat, bisweilen auch Bleichromat, sehr häufig bestehen dieselben sogar nur aus einem innigen Gemisch von Berlinerblau und Bleichromat. Zur Darstellung letzterer Farben wird Berlinerblau mit Hilfe von Oxalsäure gelöst und diese Lösung mit Kaliumdichromat und Bleiacetat versetzt.

Chromsäureanhydrid: CrO^3.

Molekulargewicht: 100,1 (*99,34 H = 1*).

(In 100 Tln., Cr: 52,05, O: 47,95.)

Syn.: *Acidum chromicum*, Chromsäure, Chromtrioxyd.

Geschichtliches. Das Chromsäureanhydrid wurde zuerst von Vauquelin im Jahre 1797 dargestellt, seine Zusammensetzung jedoch erst von Berzelius ermittelt.

Darstellung. 1. Ein Volum einer bei mittlerer Temperatur gesättigten, wässerigen Lösung von Kaliumdichromat werde unter Umrühren mit dem $1^1/_2$ fachen Volum reiner Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Chromsäureanhydrid in nadelförmigen Kristallen ab, welche durch Absaugen und Trocknen auf porösen Gips- oder Tonplatten von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind (s. unten):

$$\underset{\text{Kaliumdichromat}}{K^2Cr^2O^7} + 2H^2SO^4 = 2CrO^3 + H^2O + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{2KHSO^4}$$

2. 300 g Kaliumdichromat werden in 500 ccm Wasser und 420 ccm englischer Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und alsdann die Mischung zum Erkalten beiseite gestellt. Nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden gießt man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen sauren Kaliumsulfat ab, erwärmt dieselbe auf 80 bis 90° C, fügt unter Umrühren noch 150 ccm reiner Schwefelsäure und hierauf allmählich tropfenweise so viel Wasser hinzu, bis das ausgeschiedene Chromsäureanhydrid sich gerade wieder löst, und läßt alsdann die Flüssigkeit, nötigenfalls unter Zusatz von noch etwas reiner Schwefelsäure (s. S. 903), langsam erkalten. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden ist die größte Menge des Chromsäureanhydrids auskristallisiert. Durch weiteres Verdampfen der Mutterlauge können jedoch noch weitere Kristallisationen erzielt werden. Die ausgeschiedenen Kristalle von Chromsäureanhydrid werden auf einem Trichter gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen porösen Ziegelsteinen gepreßt. Um das auf diese Weise gewonnene Chromsäureanhydrid noch vollständig von anhaftendem sauren Kaliumsulfat zu befreien, durchfeuchtet man dasselbe wiederholt mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,46 und preßt die Kristalle von neuem zwischen Ziegelsteinen. Schließlich erhitzt man die derartig gereinigten Kristalle in einer Porzellanschale vorsichtig auf dem Sandbade, bis keine Salpetersäure mehr durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Zweckmäßiger ist es, die abgetropften Kristalle des Chromsäureanhydrids auf einem, mit durchlöcherter Glasplatte oder mit Asbest verschlossenen Saugfilter (s. S. 36 und 37) mit der Wasserluftpumpe abzusaugen, mit kleinen Mengen starker Salpetersäure nach und nach auszuwaschen, bis das Ablaufende frei von Schwefelsäure ist, und dann dieselben, wie oben erörtert, von Salpetersäure zu befreien.

Auch durch Umkristallisation aus wenig Wasser, unter Zusatz von etwas Baryumchromat — um die Schwefelsäure zu entfernen —, kann das Chromsäureanhydrid gereinigt werden, jedoch, bei der leichten Löslichkeit, resultiert hierbei dasselbe schwieriger in gut ausgebildeten Kristallen.

Eigenschaften. Das Chromsäureanhydrid bildet glänzende, braunrote, rhombische Prismen vom spezif. Gew. 2,8, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Färbung des Chromsäureanhydrids ist je nach dem Grade der Reinheit eine verschiedene. Die schwefelsäurehaltige Verbindung ist scharlachrot, die reine Verbindung braunrot, stahlglänzend, dem Blutstein ähnlich, gefärbt. An feuchter Luft zerfließt das Chromsäureanhydrid zu einer rotbraunen, ätzend wirkenden, bei weiterem Verdünnen gelbbraunen Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig herbem Geschmack und von stark saurer Reaktion. Das reine Chromsäureanhydrid zerfließt an trockener Luft nur sehr langsam. Die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids enthält die im freien Zustande kaum bekannte Chromsäure: H^2CrO^4, oder nach der Färbung und Leitfähigkeit derselben zu urteilen, Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$, bzw. deren Ionen $Cr^2O^{7''}$ und $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$.

Von trockenem Schwefelkohlenstoff werden die Kristalle des Chromsäureanhydrids nur sehr langsam gelöst, dieselben können daher darin einige Tage lang unverändert aufbewahrt werden. Eisessig, Benzol und absoluter Äther lösen das Chromsäureanhydrid in reichlicher Menge. Die Lösung in Eisessig enthält die amorphe, dunkelbraun gefärbte

Acetyl-Chromsäure: $CrO^2{}^{OH}_{O \,.\, C^2H^3O}$. Die meisten organischen Lösungsmittel werden von dem Chromsäureanhydrid unter Reduktion zu Chromoxyd angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur das Anhydrid in reichlicher Menge auf. Konzentrierte Salpetersäure wirkt weniger lösend darauf ein. Setzt man einer Auflösung des Chromsäureanhydrids in konzentrierter Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser zu, so scheidet sich bei einer ganz bestimmten Konzentration (konzentrierte Schwefelsäure von 1,840 spezif. Gew. mit 16 bis 17 Proz. Wasser vermischt) fast die ganze Menge des gelösten Anhydrids aus, um bei weiterem Wasserzusatz sich wieder aufzulösen.

Wird das Chromsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Sauerstoff und es wird schwefelsaures Chromoxyd: $Cr^2(SO^4)^3$, gebildet:

$$2\,CrO^3 + 3\,H^2SO^4 = 3\,O + Cr^2(SO^4)^3 + 3\,H^2O.$$

Jod löst sich in konzentrierter Chromsäurelösung zu einer schwarzen Flüssigkeit; bei Gegenwart von Schwefelsäure wird es zu Jodsäure oxydiert.

Salzsäure von 25 Proz. führt das Chromsäureanhydrid, unter Entwickelung von Chlor, in der Wärme in grünes Chromchlorid, $CrCl^3$, über:

$$CrO^3 + 6\,HCl = 3\,Cl + CrCl^3 + 3\,H^2O.$$

Salzsäure von 25 Proz. liefert hierbei, unter Chlorentwickelung, zunächst eine braune, vielleicht chromsaures Chromoxyd: Cr^3O^6, enthaltende Lösung, die erst allmählich grün wird.

Rauchende Salzsäure und trockenes Chlorwasserstoffgas verwandeln in der Wärme das Chromsäureanhydrid in Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2.

Das Chromsäureanhydrid schmilzt unter geringer Verflüchtigung ungefähr bei 190°; über 250° erhitzt, gibt es Sauerstoff ab und zerfällt zunächst in schwarzes chromsaures Chromoxyd: CrO^2 oder $Cr^3O^6 = Cr^2O^3.CrO^3$, welches bei noch höherer Temperatur sich in Chromoxyd: Cr^2O^3, verwandelt:

$$2\,CrO^3 = Cr^2O^3 + 3\,O.$$

Das chromsaure Chromoxyd: $Cr^2O^3.CrO^3$, entsteht als brauner Niederschlag auch beim Fällen von Chromchlorid- oder Chromoxydsulfatlösung mit Kaliumchromat, sowie vielleicht auch von erwärmter Kaliumdichromatlösung mit Natriumthiosulfat. Auch beim Einleiten von Stickoxyd in mäßig erwärmte, verdünnte Kaliumdichromatlösung wird dasselbe gebildet. Eine Verbindung $2\,Cr^2O^3.CrO^3$ entsteht in schwarzvioletten, magnetischen, rhombischen Kristallen beim Leiten von Chromylchlorid: CrO^2Cl^2, durch ein über 200° C erhitztes Rohr.

Da das Chromsäureanhydrid sich überhaupt leicht unter Abgabe von Sauerstoff in Chromoxyd verwandelt, so wirkt dasselbe als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. So wirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Stickoxyd, salpetrige Säure, Wasser-

r, Ferrosalze, Zinnchlorür, Zink, Magnesium, ebenso die nischen Verbindungen, namentlich Alkohol, Oxalsäure, ucker, reduzierend auf das Chromsäureanhydrid ein, indem ger Reduktion grünes Chromoxyd, bei unvollständiger sauerre, braune Verbindungen (chromsaures Chromoxyd, Chromi) gebildet werden. Die Auflösung von Chromsäureanhydrid halb nicht durch Papier filtriert werden, ebensowenig wie man alle desselben auf Papier trocknen kann.

wird von Chromsäure nicht angegriffen, wohl aber Äthylen . Schwefelkohlenstoff wird durch Chromsäurelösung bei geemperatur nicht verändert.

Ammoniak wirkt reduzierend auf das Chromsäureanhydrid ein. n ersteres über das trockene Anhydrid, so wird letzteres unter lebglühen in Chromoxyd verwandelt, während Stickstoff und Wasserweichen:

$$2\,CrO^3 + 2\,NH^3 = Cr^2O^3 + 2\,N + 3\,H^2O.$$

ingt man eine wässerige, verdünnte Lösung des Chromsäureds mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zuso nimmt die Mischung eine schön blaue Färbung an (siehe . Die hierbei gebildete, als Überchromsäure bezeichnete Verg, kann der wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Äther, ie mit blauer Farbe löslich ist, entzogen werden. S. auch Anhang.

Erkennung. Der Nachweis sehr kleiner Mengen von Chromsäureanhydrid kann in sehr scharfer Weise durch obiges Verhalten desselben gegen Wasserstoffsuperoxyd geführt werden (vgl. S. 180).

Auch durch Überschichten der sehr verdünnten wässerigen Lösung des Chromsäureanhydrids mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Guajakharz (1 : 100) lassen sich noch sehr kleine Mengen desselben erkennen, indem an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine blaugrüne Zone, infolge der Oxydation der in dem Guajakharz enthaltenen Guajakonsäure zu Guajakblau, auftritt. Schüttelt man die Lösung einer Spur Guajakharz in Chloroform mit einer geringen Menge wässeriger Chromsäurelösung oder der durch etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Chromats, so nimmt das Chloroform eine blaue Färbung an.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chromsäureanhydrids ergibt sich zunächst durch das Äußere. Es bilde möglichst lockere, trockene, braunrote, stahlglänzende Kristalle.

Das käufliche Präparat enthält häufig eine geringe Menge von schwefelsaurem und von chromsaurem Kalium. Man prüft auf Schwefelsäure, indem man die verdünnte wässerige Lösung (1 : 100) mit Salzsäure stark ansäuert und alsdann Chlorbaryumlösung zufügt. Es entstehe keine weiße, beim Erwärmen der Mischung nicht wieder verschwindende Trübung.

Die Anwesenheit von chromsaurem Salz ergibt sich nach dem starken Glühen des Chromsäureanhydrids in einem Porzellantiegel, und Ausziehen des aus Chromoxyd bestehenden Rückstandes mit heißem Wasser, durch die Gelbfärbung der filtrierten Flüssigkeit.

Anwendung. Das Chromsäureanhydrid findet in konzentrierter wässeriger Lösung eine Anwendung als Ätzmittel, in verdünnter Lösung dient es (1 : 100) zur Härtung tierischer Gewebe, behufs Darstellung mikroskopischer Präparate. Auch als energisches Oxydationsmittel findet das Chromsäureanhydrid in den Laboratorien häufig Verwendung.

Chromylchlorid, Chromoxychlorid, Chromsäurechlorid: CrO^2Cl^2, bildet eine dunkelrote, fast schwarze Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,92 bei 25°, welche bei 118° siedet. Auf die meisten Stoffe wirkt das Chromylchlorid mit großer Heftigkeit, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, oxydierend ein. Durch Wasser wird es in Chromsäure und Salzsäure zerlegt. Über die Verwendung des Chromylchlorids zum Nachweis des Chlors neben Brom s. S. 238.

Behufs Darstellung des Chromylchlorids erhitzt man in einer mit sorgfältig abgekühlter Vorlage versehenen Retorte ein geschmolzenes und nach dem Erkalten zerkleinertes Gemisch von 10 Tln. Kochsalz und 12 Tln. Kaliumdichromat mit 30 Tln. konzentrierter Schwefelsäure (Wöhler).

Chromsäure, Dichromsäure und deren Salze.

Wie bereits oben erwähnt, enthält die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids eine Säure, die Chromsäure, deren Zusammensetzung vermutlich der Formel H^2CrO^4, vielleicht auch der Formel $H^2Cr^2O^7$ entspricht. Dieselbe ist im isolierten Zustande kaum bekannt, da sie beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Wasser und Chromsäureanhydrid zerfällt.

Nach H. Moissan soll die Chromsäure: H^2CrO^4 oder $\overset{O}{\underset{O}{|}}{>}Cr{<}^{OH}_{OH}$, in kleinen roten, leicht schmelzbaren, sehr hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn man zu 1 Mol. des Anhydrids weniger als 1 Mol. Wasser setzt, die Mischung alsdann einige Augenblicke auf 100° erwärmt, hierauf dekantiert und die Lösung auf 0° abkühlt.

Die Salze der Chromsäure: Chromate — haben eine große Ähnlichkeit mit denen der Schwefelsäure und der Mangansäure, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Kristallform; viele Chromate sind isomorph mit den entsprechenden Sulfaten und Manganaten. In den Chromaten tritt die Chromsäure als eine zweibasische Säure auf. Sie unterscheidet sich jedoch von der Schwefelsäure und von den meisten anderen zweibasischen Säuren dadurch, daß sie, ebenso wie die Mangansäure, nur neutrale und keine sauren Salze liefert, daß also bei ihrer Sättigung stets die beiden Wasserstoffatome durch das Metall der Base ersetzt werden. Bringt man die Lösung von Kaliumchromat mit einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid zusammen, oder versetzt man erstere mit einer Mineralsäure, so tritt zwar eine Veränderung der Farbe der Lösung ein, indem sie aus Gelb in Rot übergeht, verdunstet man jedoch diese Lösungen, so scheiden sich nicht saure Chromate, sondern schön rote Kristalle des neutralen Salzes einer neuen, im freien Zustande ebenfalls nicht bekannten Säure, der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$, ab:

$$K^2CrO^4 + CrO^3 = K^2Cr^2O^7$$
$$2K^2CrO^4 + H^2SO^4 = K^2Cr^2O^7 + K^2SO^4 + H^2O.$$

Die Dichromsäure oder Pyrochromsäure: $H^2Cr^2O^7$, kann als eine anhydrische Säure der Chromsäure angesehen, und als aus 2 Mol. derselben durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden:

$$2H^2CrO^4 = H^2O + H^2Cr^2O^7.$$

Die Di- oder Pyrochromsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure: $H^2S^2O^7$ (s. S. 221); ihre Struktur dürfte in folgender Weise auszudrücken sein:

$$O\begin{matrix}< CrO^2.OH \\ < CrO^2.OH\end{matrix}.$$

Auch von der Dichromsäure sind nur neutrale Salze: Dichromate, bekannt.

Bringt man die löslichen Dichromate mit einer Base in Berührung, so gehen sie wieder in gelb gefärbte Chromate über:

$$K^2Cr^2O^7 + 2KOH = 2K^2CrO^4 + H^2O.$$

Die Salze der Chromsäure und Dichromsäure sind giftig; sie sind alle gelb, bzw. rot gefärbt. Von denselben sind die der Alkalimetalle, ferner die des Calciums, des Strontiums und des Magnesiums in Wasser löslich, während fast alle übrigen Salze darin schwer oder unlöslich sind. Von reduzierenden Agenzien werden die Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze, bei Gegenwart einer stärkeren Säure, leicht in Salze des Chromoxyds verwandelt; infolgedessen färbt sich die ursprünglich gelbe oder rotgelbe Lösung allmählich grün.

Die wässerige Lösung der Chromate enthält die zweiwertigen, gelb gefärbten Chromationen $CrO^{4''}$, die der Dichromate die zweiwertigen, rot gefärbten Dichromationen $Cr^2O^{7''}$. Die Dichromationen besitzen stärker elektronegativen Charakter als die Chromationen. Da jedoch die Metallsalze der Chromationen in Wasser schwerer löslich sind als die der Dichromationen, so entstehen auch bei Anwendung von löslichen Dichromaten Fällungen von Chromaten. Die Dichromationen $Cr^2O^{7''}$ zerfallen hierbei bis zu einem gewissen Gleichgewicht zunächst in Chromationen $CrO^{4''}$ und Chromsäureanhydrid: CrO^3, welches dann, unter Aufnahme von Wasser, weiter ebenfalls Chromationen $CrO^{4''}$ und $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$-Jonen liefert.

Erkennung. Die chromsauren und dichromsauren Salze kennzeichnen sich meist schon durch ihre intensive Gelb- oder Rotfärbung. Sie werden weiter erkannt durch die unter Chromsäureanhydrid angegebenen Reaktionen. Hierzu ist es jedoch erforderlich, die Lösung derselben zuvor mit Schwefelsäure sauer zu machen. Unlösliche chromsaure Salze lassen sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemisch aus kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in lösliches, gelbes Alkalichromat überführen.

Setzt man zu der neutralen oder essigsauren Lösung eines chrom- oder dichromsauren Salzes die Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein



schön gelber Niederschlag von Bleichromat: $PbCrO^4$ (Chromgelb). Erwärmt man letzteres mit Kalkwasser oder der verdünnten Lösung eines ätzenden Alkalis, so geht es in ein orange- bis zinnoberrotes Basisch-Bleichromat über (Chromrot). Chlorbaryum fällt aus den neutralen oder essigsauren Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze hellgelbes Baryumchromat: $BaCrO^4$; Silbernitrat scheidet dunkelrotes Silberchromat: Ag^2CrO^4, ab; Quecksilberoxydulnitrat liefert einen ziegelroten Niederschlag von Basisch-Quecksilberoxydulchromat. Alle diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Das Bleichromat löst sich auch in Kalilauge, das Silberchromat in Ammoniakflüssigkeit auf.

Kaliumchromat: K^2CrO^4.

Molekulargewicht: 194,3 (*192,94 H = 1*).

(In 100 Tln., K: 40,25, Cr: 26,81, O: 32,94 oder K^2O: 48,48, CrO^3: 51,52.)

Syn.: *Kalium chromicum flavum s. neutrale*, gelbes oder neutrales chromsaures Kali, chromsaures Kalium.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumchromats dient das Kaliumdichromat (s. unten). 2 Tle. gepulverten Kaliumdichromats werden mit 4 Tln. kochenden Wassers übergossen und alsdann der Mischung unter Umrühren Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion (nahezu 1 Tl.) zugefügt:

$$\underset{(294,4)}{K^2Cr^2O^7} + \underset{(138,2)}{K^2CO^3} = \underset{(388,6)}{2K^2CrO^4} + CO^2.$$

Aus der filtrierten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumchromat in Kristallen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge können weitere Kristallisationen erzielt werden.

Eigenschaften. Das Kaliumchromat bildet luftbeständige, gelbe, rhombische Kristalle vom spezif. Gew. 2,71, welche isomorph mit dem Kaliumsulfat sind. Es löst sich in 2 Tln. kalten Wassers zu einer intensiv gelb gefärbten, gegen Lackmus und Curcuma, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn, infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung, schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. In Alkohol ist dasselbe unlöslich. Das Färbungsvermögen des Kaliumchromats ist so groß, daß eine im Verhältnis von 1 : 40000 bereitete wässerige Lösung noch deutlich gelb gefärbt erscheint. Auf Zusatz von Säuren färbt sich die Lösung des Kaliumchromats, infolge der Bildung von Kaliumdichromat, rot. Beim Erhitzen färbt sich das Kaliumchromat rot; beim Erkalten nimmt es jedoch wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe an. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

Das Kaliumchromat findet nur beschränkte Anwendung, z. B. als Indikator zur Titration der Halogene in neutraler Lösung mit Silbernitrat.

Über die Prüfung des Kaliumchromats s. unter Kaliumdichromat.

Spezifisches Gewicht der Kaliumchromatlösung bei 19,5° C nach Schiff:

Proz. K^2CrO^4:	2	4	6	8	10	12	16	20
Spezif. Gew.:	1,0161	1,0325	1,0492	1,0663	1,0837	1,1014	1,138	1,1765

Kaliumdichromat: $K^2Cr^2O^7$.

Molekulargewicht: 294,4 *(292,28 H = 1)*.

(In 100 Tln., K: 26,56, Cr: 35,40, O: 38,04 oder K^2O: 32,0, CrO^3: 68,0.)

Syn.: *Kalium bichromicum, Kalium chromicum rubrum s. acidulum*, rotes oder saures chromsaures Kali, dichromsaures Kalium.

Darstellung. Die Gewinnung des Kaliumdichromats geschieht fabrikmäßig aus dem Chromeisenstein: $FeOCr^2O^3$. Behufs Darstellung dieses Salzes glühte man früher ein inniges Gemisch aus fein gepulvertem Chromeisenstein, Kaliumcarbonat und Salpeter, laugte die im wesentlichen aus Eisenoxyd und Kaliumchromat bestehende Schmelze mit heißem Wasser aus, führte das in der Lösung enthaltene Kaliumchromat: K^2CrO^4, durch Zusatz von Salpetersäure in Kaliumdichromat: $K^2Cr^2O^7$, über und reinigte die nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Kristalle durch Umkristallisation.

Jetzt verfährt man bei der Darstellung des Kaliumdichromats gewöhnlich auf folgende Weise: Der Chromeisenstein wird, nachdem er geglüht, gepocht und fein gemahlen ist (2 Tle.), mit Ätzkalk (3 Tln.) und Kaliumcarbonat (1 Tl.) gemischt und alsdann unter fortwährendem Umrühren in Flammenöfen zur Rotglut erhitzt. Nach Beendigung der hierbei sich vollziehenden Oxydation bildet die Masse ein grünlichgelb gefärbtes Gemenge von Eisenoxyd, Ätzkalk, Calciumchromat: $CaCrO^4$, und Kaliumchromat: K^2CrO^4, aus dem durch Ausziehen mit kochendem Wasser die letzteren beiden Verbindungen in Lösung übergeführt werden. Die Überführung des in der geklärten Flüssigkeit, neben Kaliumchromat, vorhandenen Calciumchromats in Kaliumchromat geschieht entweder durch Zusatz von Kaliumcarbonat oder von Kaliumsulfat, wodurch das Calcium als Carbonat oder Sulfat abgeschieden wird, während Kaliumchromat in Lösung geht:

$$CaCrO^4 + K^2CO^3 = K^2CrO^4 + CaCO^3$$
$$CaCrO^4 + K^2SO^4 = K^2CrO^4 + CaSO^4.$$

Die so gewonnene Lösung von Kaliumchromat versetzt man alsdann mit einer zur Umwandlung desselben in Kaliumdichromat genügenden Menge von Schwefelsäure und reinigt schließlich die nach dem Eindampfen und Erkalten sich abscheidenden Kristalle durch Umkristallisation. Das durch Zusatz der Schwefelsäure entstandene Kaliumsulfat bleibt in den Mutterlaugen, welche zur Umsetzung neuer Mengen von Calciumchromat dienen (Atcherley):

$$2K^2CrO^4 + H^2SO^4 = K^2Cr^2O^7 + K^2SO^4 + H^2O.$$

Vielfach wird der Chromeisenstein auch zunächst erst auf Natriumdichromat (s. dort) verarbeitet und letzteres alsdann in gesättigter Lösung mit einer äquivalenten Menge von Chlorkalium zu Kaliumdichromat umgesetzt. Hierbei fällt in der Hitze das gebildete Chlornatrium aus, so daß dasselbe durch Auskrücken leicht entfernt werden kann. Aus den geklärten Lösungen scheidet sich hierauf beim Erkalten das Kaliumdichromat aus, welches schließlich durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Elektrolytisch kann das Kaliumdichromat in einer ähnlichen Weise wie das Kaliumpermanganat (s. S. 891) erhalten werden. Zu diesem Zwecke wird entweder eine Lösung von Chromhydroxyd in Kalilauge der Elektrolyse

unterworfen oder man läßt den galvanischen Strom, unter Verwendung von Kupferoxyd- und Ferrochrom-Elektroden, auf Kalilauge einwirken (Lorenz).

Massignon und Vatel empfehlen, aus dem fein gepulverten Chromeisenstein (2 Mol.) mit Chlorcalcium (2 Mol.) und Ätzkalk (6 Mol.) Ziegel zu formen, dieselben bei mäßiger Wärme auszutrocknen und dann vier Wochen der Luft auszusetzen. Da die poröse Beschaffenheit dieser Ziegel den Luftzutritt bis in das Innere gestattet, so geht allmählich aller Chromeisenstein in Calciumchromat und Eisenoxyd über. Haben die Ziegel schließlich eine rein gelbe Farbe angenommen, so werden sie mit Wasser ausgelaugt und wird das gelöste Calciumchromat, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet.

Die Reinigung des käuflichen Kaliumdichromats geschieht durch wiederholtes Umkristallisieren aus der fünffachen Menge heißen Wassers.

Eigenschaften. Das Kaliumdichromat wird nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch häufig als saures chromsaures Kalium bezeichnet, obschon einem solchen Salze die Formel $KHCrO^4$ zukommen würde. Wie bereits oben erörtert, sind derartige saure Salze der Chromsäure bis jetzt nicht bekannt, vielmehr ist das fälschlicherweise als saures chromsaures Kalium bezeichnete Salz die neutrale Kaliumverbindung der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$.

Das Kaliumdichromat kristallisiert in schön roten, wasserfreien, triklinen Säulen oder Tafeln vom spezif. Gew. 2,69. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Tln., bei 100° in $1^1/_4$ Tln. Wasser. In Alkohol sind sie unlöslich. Die rotgelbe wässerige Lösung des Kaliumdichromats rötet Lackmus schwach; sie besitzt einen bitterlich-herben Geschmack. Beim Kochen nimmt die Lösung eine intensivere Färbung an.

Erhitzt, schmilzt das Kaliumdichromat ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. Erst bei Weißgluttemperatur wird es in Sauerstoff, Chromoxyd: Cr^2O^3, und Kaliumchromat: K^2CrO^4, zerlegt:

$$2\,K^2Cr^2O^7 = 3\,O + Cr^2O^3 + 2\,K^2CrO^4.$$

Mit konzentrierter Schwefelsäure (4 Tln.) erhitzt, verwandelt sich das Kaliumdichromat (3 Tle.) unter Abgabe von Sauerstoff in schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Chromalaun) $[Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4]$:

$$K^2Cr^2O^7 + 4\,H^2SO^4 = [Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4] + 3\,O + 4\,H^2O.$$

Aus der gesättigten, wässerigen Lösung des Kaliumdichromats scheidet konzentrierte Schwefelsäure Chromsäureanhydrid ab (s. S. 903).

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das Kaliumdichromat ein; erwärmt man das Salz gelinde mit konzentrierter Salzsäure, so bildet sich zunächst chlorchromsaures Kalium: $K^2Cr^2O^6Cl^2$, welches beim Erkalten in flachen, durch Wasser zersetzbaren (in KCl und CrO^3), roten Prismen auskristallisiert:

$$K^2Cr^2O^7 + 2\,HCl = H^2O + K^2Cr^2O^6Cl^2.$$

Bei stärkerer Erwärmung obiger Mischung findet eine weitere Zersetzung, unter Entwickelung von Chlor, statt (s. S. 231):

$$K^2Cr^2O^7 + 14\,HCl = 2\,CrCl^3 + 2\,KCl + 7\,H^2O + 6\,Cl.$$

Die vollständige Zerlegung des Kaliumdichromats im Sinne der vorstehenden Gleichung findet jedoch nur sehr langsam statt.

Schwefelwasserstoff reduziert das Kaliumdichromat in wässeriger Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Wendet man nur wenig Schwefelwasserstoff an, so entsteht zunächst Kaliumchromat: K^2CrO^4, welches bei weiterer Einwirkung schließlich vollständig in Chromhydroxyd: $Cr(OH)^3$, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfhydrat: KSH, übergeführt wird:

$$2\,K^2Cr^2O^7 + 3\,H^2S = 2\,K^2CrO^4 + 2\,Cr(OH)^3 + 3\,S,$$
$$2\,K^2CrO^4 + 7\,H^2S = 2\,Cr(OH)^3 + 4\,KSH + 3\,S + 2\,H^2O.$$

Bei Gegenwart einer freien Mineralsäure findet durch Schwefelwasserstoff ebenfalls eine Reduktion des Kaliumdichromats statt, indessen tritt dabei nur eine Abscheidung von Schwefel ein, während das gebildete Chromhydroxyd als Chromoxydsalz in Lösung bleibt, z. B.:

$$K^2Cr^2O^7 + 4\,H^2SO^4 + 3\,H^2S = Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 3\,S + 7\,H^2O.$$

Dampft man eine derartige reduzierte, grün gefärbte Lösung ein, so scheiden sich nach dem Erkalten allmählich violette Kristalle von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium (Chromalaun) ab. Dasselbe Salz wird auch gebildet durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Kaliumdichromats, ebenso auch beim Kochen der letzteren mit Alkohol und anderen leicht oxydierbaren, organischen Verbindungen.

Durch Lösen des Kaliumdichromats in heißer konzentrierter Salpetersäure (1,33 spezif. Gew.) erhält man die Kaliumsalze einer Trichromsäure: $K^2Cr^3O^{10}$, und einer Tetrachromsäure: $K^2Cr^4O^{13}$. Die Tri- und Tetrachromsäuren sind im freien Zustande ebensowenig bekannt, wie die Dichromsäure. Sie leiten sich ebenso wie letztere als anhydrische Säuren von der Chromsäure: H^2CrO^4, ab:

$$H^2Cr^2O^7 = 2\,H^2CrO^4 - H^2O$$
$$H^2Cr^3O^{10} = 3\,H^2CrO^4 - 2\,H^2O$$
$$H^2Cr^4O^{13} = 4\,H^2CrO^4 - 3\,H^2O.$$

Die Kaliumsalze der Tri- und Tetrachromsäure bilden tiefrote Kristalle, die durch Wasser in Kaliumdichromat und Chromsäureanhydrid zerlegt werden.

Spezifisches Gewicht der Kaliumdichromatlösung bei 19,5° C nach Schiff:

Proz. $K^2Cr^2O^7$:	2	4	6	8	10
Spezif. Gew.:	1,015	1,029	1,043	1,056	1,073.

Prüfung. Das Kaliumdichromat findet sich im kristallisierten Zustande meist in genügender Reinheit im Handel vor. Seine Prüfung beschränkt sich auf den Nachweis der Abwesenheit von Kaliumsulfat, von Chlorkalium und von Calciumverbindungen, welcher in folgender Weise auszuführen ist:

Die im Verhältnis von 1 : 100 bereitete wässerige Lösung werde mit Salzsäure stark sauer gemacht und alsdann mit Chlorbaryumlösung versetzt: es trete keine oder doch nur eine sehr geringe, beim Erwärmen der Mischung nicht verschwindende Trübung von Baryumsulfat ein — Kaliumsulfat. Silbernitratlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten, erwärmten wässerigen Lösung (1 : 100) keine Trübung — Chlorkalium.

Auf Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Ammonium werde die wässerige Lösung des Kaliumdichromats (1:100), auch nach längerem Stehen, nicht getrübt — Calciumverbindungen.

Anwendung. Das Kaliumdichromat findet als Arzneimittel nur selten eine Anwendung, dagegen dient dasselbe als Reagens, sowie in der Technik als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chromverbindungen, von denen besonders die Chromfarben eine ausgedehnte Verwendung finden. Große Mengen von Kaliumdichromat finden auch eine Anwendung in der Zeugdruckerei und in der Teerfarbenindustrie, wo es im Verein mit Natriumdichromat besonders bei der Darstellung von Anilinviolett und von Alizarin aus Anthracen als Oxydationsmittel benutzt wird. Die bei diesen Oxydationsprozessen resultierenden Chromoxydsalze werden durch Glühen mit Ätzkalk in Flammenöfen, oder elektrolytisch, unter Anwendung von Bleianoden, wieder in Kaliumchromat, bzw. Kaliumdichromat verwandelt.

Das Natriumchromat, welches technisch ähnlich dem Kaliumchromat, im kleinen durch Neutralisation von Chromsäure mit Natriumcarbonat erhalten wird, scheidet sich über 30° in wasserfreien Kristallen: Na^2CrO^4, ab. Bei niederer Temperatur bilden sich wasserhaltige, gelbe, zerfließliche, bei 23° im Kristallwasser schmelzende, monokline Kristalle: $Na^2CrO^4 + 10 H^2O$, welche isomorph mit dem Natriumsulfat sind.

Das Natriumdichromat: $Na^2Cr^2O^7 + 2 H^2O$, bildet zerfließliche, rote Säulen. Dasselbe entsteht bei der Verdunstung einer Lösung von Natriumchromat in Chromsäurelösung.

Das technische Natriumdichromat wird durch Glühen von gepulvertem Chromeisenstein, Ätzkalk und Natriumcarbonat, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Das nach dem Eindampfen der Lösung bis zum spezif. Gew. 1,5 ausgeschiedene schwer lösliche, wasserarme Natriumsulfat wird alsdann möglichst herausgekrückt und die geklärte Lösung schließlich in Vakuumpfannen zur Trockne gebracht. Das Natriumdichromat findet vielfach technische Verwendung an Stelle von Kaliumdichromat.

Spezifisches Gewicht der Natriumdichromatlösung bei 19,5°:

Proz. $Na^2Cr^2O^7$:	5	10	15	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,035	1,071	1,105	1,141	1,171	1,208

Ammoniumchromat: $(NH^4)^2CrO^4$, und Ammoniumdichromat: $(NH^4)^2Cr^2O^7$, gleichen vollständig den entsprechenden Kaliumsalzen. Die Salze werden erhalten durch Zusammenbringen von Ammoniakflüssigkeit mit der erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid. Beim Erhitzen zersetzen sich die Ammoniumchromate unter Erglühen in Stickstoff, Wasser und Chromoxyd. Letzteres bleibt hierbei als eine lockere, grüne, dem grünen Tee ähnliche Masse zurück.

Calciumchromat: $CaCrO^4 + 2 H^2O$, resultiert in gelben Prismen beim Eindampfen einer Lösung von Chromsäure, welche mit Calciumcarbonat gesättigt ist. Durch Lösen des Calciumchromats in einer äquivalenten Menge wässeriger Chromsäure und Verdunsten entstehen rote, zerfließliche Kristalle von Calciumdichromat: $CaCr^2O^7 + 3 H^2O$.

Strontiumchromat: $SrCrO^4$, ist ein hellgelber, wenig in Wasser, leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure löslicher Niederschlag. Der-

selbe entsteht beim Vermischen von Strontiumnitrat- und Kaliumchromatlösung.

Baryumchromat: $BaCrO^4$, wird als ein gelber, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure, Salpetersäure und wässeriger Chromsäure löslicher Niederschlag erhalten durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Kaliumchromat oder -dichromat. Durch Zusammenschmelzen von Chlorbaryum mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumchromat resultiert das Baryumchromat in glänzenden rhombischen Kristallen. Das Baryumchromat findet als Farbe unter dem Namen gelbes Ultramarin Verwendung.

Aus der Lösung des Baryumchromats in wässeriger Chromsäure oder aus einem heißen Gemisch der Lösungen äquivalenter Mengen von Chromsäureanhydrid und Chlorbaryum kristallisiert Baryumdichromat: $BaCr^2O^7 + 2H^2O$, in nadelförmigen Kristallen aus, welche durch Wasser unter Ausscheidung von Baryumchromat zersetzt werden.

Bleichromat: $PbCrO^4$, findet sich als Rotbleierz oder Krokoit in schön roten, monoklinen Kristallen vom spezif. Gew. 5,9 bis 6,1 (Sibirien, Ural, Brasilien). Künstlich wird dasselbe durch Fällung einer neutralen oder essigsauren Bleisalzlösung mit Kaliumchromat oder -dichromat als ein gelber, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Kalilauge löslicher Niederschlag erhalten. Letzterer findet als Farbe unter dem Namen Chromgelb Verwendung. Durch Umkristallisieren aus heißer, verdünnter Salpetersäure resultiert das Bleichromat in den Formen des Rotbleierzes.

Beim Erhitzen schmilzt das Bleichromat ohne Zersetzung zu einer braunen Masse, welche beim Erkalten strahlig-kristallinisch erstarrt. Da das Bleichromat bei Rotglut alle organischen Stoffe vollständig oxydiert, so findet dasselbe Verwendung bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen, namentlich wenn dieselben Halogene, Schwefel oder Phosphor enthalten.

Bleidichromat: $PbCr^2O^7$, entsteht als ein rotbraunes, kristallinisches Pulver bei mehrstündigem Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Bleiacetat und Chromsäureanhydrid mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 (O. Meyer).

Ein Basisch-Bleichromat: $PbCrO^4 + PbO$, findet als Farbe unter dem Namen Chromrot oder Chromzinnober (imitierter Zinnober) Verwendung. Letztere Verbindung wird als ein schön rotes Pulver erhalten beim Kochen von neutralem Bleichromat (Chromgelb) mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchromat oder beim Behandeln des neutralen Bleichromats mit kalter, verdünnter Kali- oder Natronlauge, sowie beim Erhitzen desselben mit Kalkwasser. Als ein kristallinisches, feurig-rotes Pulver wird das Basisch-Bleichromat gewonnen durch Eintragen von Chromgelb in geschmolzenen Salpeter und rasches Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser. Ein Basisch-Bleichromat: $2PbCrO^4 + PbO$, kommt im Ural als Phönicit in roten, tafelförmigen Kristallen oder in derben Massen vor.

Als Chromorange findet sich ein Gemisch aus Chromrot und Chromgelb im Handel.

Magnesiumchromat: $MgCrO^4 + 7H^2O$, bereitet durch Lösen von Magnesiumoxyd in wässeriger Chromsäure, bildet gelbe, leicht lösliche, mit dem Magnesiumsulfat isomorphe Kristalle.

Das Zinkchromat ist als neutrales Salz nicht bekannt. Als basisches Salz wechselnder Zusammensetzung kommt dasselbe unter dem Namen Zinkgelb im Handel vor. Letztere Verbindung: $ZnCrO^4 + Zn(OH)^2 + H^2O$, nach M. Groeger $ZnCrO^4 + 3Zn(OH)^2$, entsteht als ein schön gelbes Pulver durch Zusatz einer Lösung von Natriumchromat zu einer Lösung von über-

schüssigem Zinksulfat und häufiges Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser, sowie durch Digestion von Zinkcarbonat mit Chromsäurelösung.

Cadmiumchromat entspricht in der Zusammensetzung dem Zinkchromat. Es wird als gelber Niederschlag gebildet beim Vermischen heißer Cadmiumsulfat- und Natriumchromatlösung.

Ferrichromat: $Fe^2(CrO^4)^3$, wird durch Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit einer heiß gesättigten Lösung von Kaliumdichromat als ein feuriggelber Niederschlag: Sideringelb, erhalten.

Manganchromat: $MnCrO^4 + Mn(OH)^2 + H^2O$, scheidet sich als brauner Niederschlag aus beim Vermischen kochender Lösungen von Manganoxydulsulfat und Kaliumchromat. Ein ähnlicher Niederschlag resultiert auch, wenn man das kalte Gemisch obiger Salzlösungen mit Ammoniak alkalisch macht.

Chromichromat: $Cr^2O^3 . CrO^3$ oder CrO^2 (Chromdioxyd, Chromsuperoxyd), entsteht durch gelindes Erhitzen von Chromnitrat: $Cr(NO^3)^3$, durch teilweise Reduktion des Chromsäureanhydrids, sowie durch Fällen von Chromalaunlösung mit Kaliumchromat (s. auch S. 905). Braunes, in Säuren lösliches Pulver.

Verbindungen des Chroms mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Das Chrom liefert mit Oxysäuren nur eine Reihe gut charakterisierter Salze, welche den Eisenoxydsalzen entsprechen: Chromisalze; in diesen figuriert das Chrom ebenso wie das Eisen als ein dreiwertiges Element. Verbindungen, welche den Eisenoxydulsalzen entsprechen: Chromosalze, sind ihrer geringen Beständigkeit wegen nur wenig bekannt.

Die Chromi- oder Chromoxydsalze zeichnen sich alle durch eine schön grüne oder violette Färbung aus; die Lösung derselben läßt das Licht mit roter Farbe durch. Die in Wasser löslichen röten infolge hydrolytischer Spaltung Lackmuspapier, die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Einige dieser Salze sind in zwei verschieden gefärbten Modifikationen, einer grünen und einer violetten, bekannt, von denen nur die letztere, welche die violett gefärbten, dreiwertigen Chromiionen $Cr^{\cdots}$ enthält, Kristalle liefert (s. unten).

Erkennung. Die Chromoxydsalze kennzeichnen sich zunächst durch die grüne oder violette Farbe. Sie werden weiter erkannt durch folgendes Verhalten:

Ammoniak fällt aus den grün gefärbten Lösungen graugrünes, aus den violett gefärbten graublaues Chromhydroxyd, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels, namentlich bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, sich zum Teil mit rotvioletter Farbe auflöst. Verjagt man durch Erwärmen das überschüssige Ammoniak oder vermeidet man bei der Fällung einen Überschuß davon, so wird alles Chrom als Chromhydroxyd abgeschieden (s. S. 903).

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen alkalihaltiges Chromhydroxyd, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels sich leicht wieder löst, durch Kochen der Lösung aber vollständig wieder abgeschieden wird (s. S. 903). Kocht man die grüne Lösung des Chromhydroxyds in Kalium- oder Natriumhydroxyd mit etwas Bleisuperoxyd, so färbt sie sich durch gebildetes Alkali-

chromat gelb: das Filtrat scheidet alsdann auf Zusatz von Essigsäure gelbes Bleichromat ab. Schwefelammonium scheidet aus den Lösungen der Chromoxydsalze infolge des schwach elektropositiven Charakters der Chromiionen $Cr^{\cdots}$, bzw. der hierdurch bedingten ungemein leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Chromsulfids, nur Chromhydroxyd ab.

Kalium- und Natriumcarbonat erzeugen einen hellgrünen, bald bläulich werdenden, etwas Kohlensäure enthaltenden Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels nur schwierig mit grünlicher, bald bläulich werdender Farbe löslich ist, sich aus der Lösung durch Kochen aber wieder abscheidet.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali werden die Chromoxydsalze leicht in gelbes, chromsaures Alkali verwandelt.

Über das Verhalten der Chromverbindungen in der Phosphorsalz- und Boraxperle s. S. 900.

Chromoxydulsulfat: $CrSO^4 + 7H^2O$ (Chromosulfat), bildet blaue, mit dem Magnesiumsulfat isomorphe Kristalle. Dieselben entstehen beim Abkühlen der Lösung von Chromoxydulacetat (s. S. 901) oder von Chrommetall in verdünnter Schwefelsäure. Durch überschüssige konzentrierte Schwefelsäure wird aus dieser Lösung ein weißes Salz, $CrSO^4 + H^2O$, kristallinisch abgeschieden. Durch Kaliumcarbonat wird aus der Lösung des Chromoxydulsulfats oder des Chromchlorürs rötliches Chromoxydulcarbonat: $CrCO^3$, durch Natriumphosphat blaues Chromoxydulphosphat: $Cr^3(PO^4)^2$, gefällt. Alle diese Chromoxydulsalze sind wenig beständig, sie absorbieren begierig Sauerstoff.

Chromoxydsulfat: $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$ (Chromisulfat). Löst man Chromhydroxyd in der berechneten Menge oder in ein wenig mehr Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung, welche weder beim Eindampfen, noch beim Vermischen mit Alkohol Kristalle liefert. Läßt man diese grüne Lösung jedoch längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmählich violett und erstarrt dann zu einer violetten Kristallmasse obiger Zusammensetzung. Auch durch Einleiten von Ätherdampf in eine Lösung von 100 Tln. Chromsäureanhydrid in 150 Tln. Schwefelsäure und 225 Tln. Wasser scheidet sich das Chromoxydsulfat als violette Kristallmasse aus. Das Salz bildet blauviolette, oktaedrische Kristalle, welche in Wasser mit violetter Farbe löslich sind, und aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt werden.

Kocht man jedoch eine solche violette Lösung, so nimmt sie eine grüne Farbe an und wird alsdann durch Alkohol nicht gefällt, ebensowenig resultieren beim Abdampfen derselben Kristalle, sondern nur eine amorphe, grüne Masse. Bei längerem Stehen geht allmählich diese durch Kochen grün gefärbte Lösung des Chromoxydsulfats wieder in eine violette über, welche auf Zusatz von Alkohol dann von neuem Kristalle liefert. Diese eigentümliche Erscheinung erklärte man früher durch die Annahme, daß in der violetten Lösung das normale Salz $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, in der grünen ein Gemisch eines basischen und eines sauren Salzes, bzw. auch nur ein kristallwasserärmeres, nicht kristallisierbares Salz enthalten sei. Im Sinne der Ionentheorie nimmt man an, daß die violett gefärbten, kristallisierbaren Lösungen violett gefärbte Chromiionen $Cr^{\cdots}$, die grün gefärbten, nicht kristallisierbaren Lösungen dagegen komplexe Chromischwefelsäuren, bzw. deren Chromisalze enthalten. Solche komplexe Chromischwefelsäuren werden auch gebildet, wenn man Chromisulfat mit Schwefelsäure erwärmt. Die Lösungen dieser wenig beständigen Verbindungen liefern, frisch bereitet, weder Schwefelsäure-, noch Chromoxydsalzreaktionen.

Chromoxyd-Kaliumsulfat: $K^2Cr^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ (Kalium-Chromisulfat, Chromalaun). Vermischt man eine gesättigte wässerige, violette Lösung von Chromoxydsulfat mit einer solchen von Kaliumsulfat, so scheiden sich beim ruhigen Stehen tief violettrote, fast schwarze Oktaeder von Chromoxyd-Kaliumsulfat (Chromalaun) ab. Dieselben werden auch aus einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Kaliumdichromat (3 Tle. $K^2Cr^2O^7$, 4 Tle. H^2SO^4, 12 Tle. H^2O) durch Sättigen mit Schwefligsäureanhydrid oder durch Zusatz von Alkohol, Oxalsäure oder anderen leicht oxydierbaren Substanzen erhalten. Hierbei resultiert, wenn die Reaktion sich über 40° C vollzog, zunächst eine grün gefärbte, nicht kristallisierende Lösung, die erst nach längerem Stehen eine violette Farbe annimmt und dann kristallisiert. Das Umkristallisieren des Chromalauns ist bei einer 40° C nicht übersteigenden Temperatur vorzunehmen.

Das Chromoxyd-Kaliumsulfat, welches isomorph mit dem Kalialaun ist, löst sich in Wasser (1 : 7) zu einer violett gefärbten Flüssigkeit auf, welche beim Erhitzen die gleichen Veränderungen erleidet, wie die wässerige Lösung des Chromoxydsulfats (siehe oben). Der Chromalaun dient als Beize in der Färberei.

Das Kalium kann in dem Chromoxyd-Kaliumsulfat auch durch andere einwertige Metalle, wie Natrium, Ammonium, Rubidium, ersetzt werden, ohne daß die Kristallform desselben dadurch eine Veränderung erleidet (siehe unter gewöhnlichem Alaun).

Das Chromoxydnitrat: $Cr(NO^3)^3 + 9H^2O$, ist nur schwierig aus der durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salpetersäure bereiteten Lösung in Kristallen zu erhalten.

Chromoxydphosphat: $CrPO^4 + 6H^2O$, entsteht als ein bläulichgrüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Chromoxyd-Kaliumsulfat mit Natriumphosphat.

Schwefelverbindungen des Chroms.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chrom in zwei Verhältnissen:

CrS: Einfach-Schwefelchrom oder Chromsulfür,

Cr^2S^3: Anderthalb-Schwefelchrom oder Chromsulfid.

Keine dieser Verbindungen läßt sich jedoch auf nassem Wege, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelammonium auf die Chromo-, bzw. Chromisalze erhalten (vgl. S. 916).

Das Einfach-Schwefelchrom: CrS, ist als schwarzer Daubréeit in einem mexikanischen Meteoreisen gefunden worden

Das Anderthalb-Schwefelchrom: Cr^2S^3, entsteht als eine grauschwarze, metallglänzende Masse durch direkte Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme, oder beim Leiten von Schwefelwasserstoff über stark glühendes Chromchlorid oder über glühendes Chromoxyd.

Chromstickstoff: Cr^2N^2, entsteht als schwarzes Pulver durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei Rotglut, sowie durch Einwirkung von Ammoniak auf erhitztes Chromchlorid.

Phosphorchrom: P^2Cr^2, entsteht als graues, metallisch glänzendes Pulver beim Leiten von Phosphordampf über glühendes Kaliumchromat und darauf folgendes Ausziehen der Masse mit Wasser.

Aluminium, Al.

Atomgewicht 27,1 *(26,9 H = 1)*: dreiwertig.

Geschichtliches. Das Aluminium ist zuerst von Wöhler im Jahre 1827 in Gestalt eines grauen Metallpulvers aus dem Chloraluminium isoliert worden. Als zusammengeschmolzene, stark nadelkopfgroße Kugel wurde das Aluminium von Wöhler erst im Jahre 1845 gewonnen. Die technische Bereitungsweise des Aluminiums lehrte 1854 St. Claire-Deville (1818 bis 1881), nachdem ihm von Napoleon zu diesem Zweck reichliche Mittel zur Verfügung gestellt waren. Zur gleichen Zeit stellte Bunsen das Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumchlorid-Chlornatrium und H. Rose (1795 bis 1864) durch Einwirkung von Natrium auf Kryolith dar. Die fabrikmäßige (elektrolytische) Darstellung dieses Metalls nach dem Verfahren von Héroult datiert erst aus dem Jahre 1890.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, dagegen kommen seine Verbindungen in so großer Verbreitung und in so großer Menge im Mineralreiche vor, daß dieses Element nach dem Sauerstoff und dem Silicium als das auf der Erde am meisten verbreitete zu bezeichnen ist (s. S. 53). Als Oxyd: Al^2O^3, findet sich das Aluminium in dem Korund, dem Smirgel, dem Rubin, dem Sapphir; als Hydroxyd in dem Hydrargillit: $Al(OH)^3$, dem Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2$, dem Bauxit: $Al^2O(OH)^4$. In Verbindung mit Schwefelsäure bildet das Aluminium den Keramohalit oder das Haarsalz: $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, den Aluminit: $(AlO)^2SO^4 + 9H^2O$, und den Alaunstein: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 4Al(OH)^3$; in Verbindung mit Phosphorsäure den Gibbsit: $AlPO^4 + 4H^2O$, den Wavellit: $2AlPO^4 + Al(OH)^3 + 4{,}5H^2O$, usw.; in Verbindung mit Fluor den Kryolith: $AlF^3 + 3NaF$.

Am bei weitem häufigsten kommt das Aluminium in Verbindung mit Kieselsäure in der Natur vor: Aluminiumsilicate. So enthalten z. B. der Glimmer und der Feldspat, zwei der verbreitetsten Mineralien, als wesentlichsten Bestandteil Aluminiumsilicat, ebenso besteht das erdige Zersetzungsprodukt der Feldspatgesteine, der Ton, der Hauptmasse nach nur aus wasserhaltigem Aluminiumsilicat.

Im Pflanzenreiche finden sich die Verbindungen des Aluminiums nur in sehr geringer Menge (in einigen Lykopodiumarten, Pilzen und Flechten [Berzelius, Kohlrausch, Church u.a.], in der Hirse, in den Erbsenhülsen [Yoshida], in der Hydrastiswurzel [Gaze], Luzernenwurzel, Windenwurzel, Queckenwurzel [Berzelius, André] und anderen Wurzeln). In den aluminiumhaltigen Pflanzen ist es meist nur die Wurzel, welche Aluminium in kleiner Menge enthält, wogegen die übrigen Pflanzenteile davon nur Spuren oder gar nichts enthalten. Im tierischen Organismus dagegen kommt Aluminium als normaler Bestandteil gar nicht vor. Auch Quell- und Flußwasser enthalten nur selten Aluminiumverbindungen.

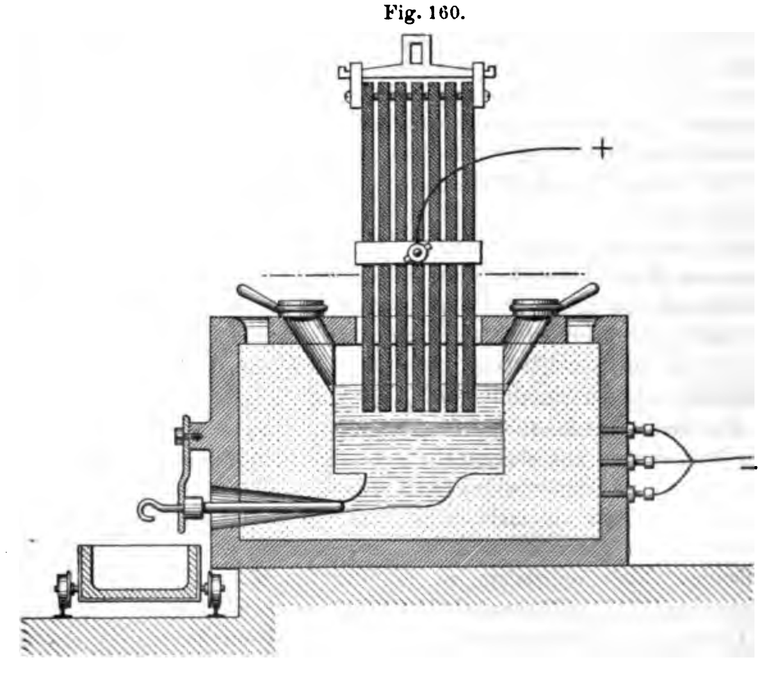
Darstellung. Das Aluminium läßt sich aus dem Aluminiumoxyd weder durch Reduktion mit Wasserstoff, noch durch Reduktion mit Kohle bereiten.

Man stellte dasselbe daher **früher** durch direkte Einwirkung von Natrium auf Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $Al Cl^3 + NaCl$, bzw. auf Aluminiumfluorid-Fluornatrium: $Al F^3 + 3 Na F$ (Kryolith), oder Fluoraluminium: $Al F^3$, dar.

Die obigen Verfahren der Aluminiumdarstellung und noch mehrere andere, bei denen ebenfalls Natrium zur Verwendung gelangte, sind gegenwärtig vollständig durch die elektrolytischen Methoden verdrängt.

Die Hauptmengen des technischen Aluminiums werden gegenwärtig in Amerika (am Niagarafall) elektrolytisch gewonnen. In Europa wird Aluminium in großem Umfange besonders am Rheinfall: Rheinfelden in Baden und Neuhausen bei Schaffhausen aus Aluminiumoxyd dargestellt. Die Kraft des Rheinfalles treibt mittels Turbinen mächtige Dynamomaschinen, welche einen Strom von mehr als 14000 Ampere Stärke und 30 Volt Spannung bei ununterbrochenem Betriebe zu liefern imstande sind. Dieser starke Strom vermag nicht nur das angewendete Aluminiumoxyd, bei Gegenwart von Kryolith, zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen, sondern dasselbe auch in seine Bestandteile, Aluminium und Sauerstoff, zu zerlegen. Als positive Elektrode dient bei dem **Héroult**schen Verfahren ein Bündel Kohleplatten, denen durch einen massiven Kupferkontakt der Strom zugeführt wird (Fig. 160), während flüssiges Aluminium, welches sich am Boden eines

Fig. 160.



mit Kohleplatten ausgefütterten Eisenkastens befindet, als negative Elektrode fungiert. Zunächst wird in dem Schmelzgefäß Kryolith durch einen zwischen Kathode und Anode hergestellten Lichtbogen geschmolzen, hierauf fügt man durch die in das Schmelzgefäß eingesetzten und mit Deckel verschließbaren Röhren Aluminiumoxyd und etwas metallisches Aluminium zu. Letzteres breitet sich im geschmolzenen Zustande auf dem Boden des Schmelzgefäßes aus und bildet hierdurch die eigentliche Kathode. Das Aluminiumoxyd wird alsdann in dieser Kryolithschmelze in Aluminium, welches sich an der Kathode

ausscheidet, und in Sauerstoff, der sich mit den Kohlenanoden zu Kohlenoxyd verbindet, zersetzt. In dem Maße, wie die Zerlegung des Aluminiumoxyds stattfindet, wird davon von neuem in die Kryolithschmelze eingetragen. Der Boden des Eisenkastens ist zur Ermöglichung eines ununterbrochenen Betriebes mit einem Abflußrohr versehen. Die Details dieses Verfahrens werden geheim gehalten.

Auch in Frankreich (in Troyes bei Grénoble), in England (Stocke on Trent), in St. Michel (Savoyen) und in Lend-Gastein wird Aluminium auf elektrolytischem Wege aus Aluminiumoxyd in ähnlicher Art dargestellt.

Die Weltproduktion an Aluminium betrug im Jahre 1903 8252 Tonnen (à 1000 kg), wovon die größere Hälfte auf Amerika entfiel.

An Stelle des Aluminiumoxyds ist auch Aluminiumsulfid, beziehungsweise dessen Doppelverbindung mit Natriumsulfid: $Al^2S^3 + 3Na^2S$, namentlich zur Darstellung von sehr reinem Aluminium empfohlen.

Eigenschaften. Das Aluminium ist ein zinnweißes, stark glänzendes, sehr dehnbares und dabei doch festes Metall vom spezif. Gew. 2,67 (gehämmert). Im gegossenen Zustande hat das käufliche Aluminium nur ein spezif. Gew. von 2,56. Vermöge seiner Dehnbarkeit läßt sich das Aluminiummetall zu dünnem Blech und zu dünnsten, dem *Argentum foliatum* ähnlichen Blättchen (**Blattaluminium**) auswalzen, sowie zu sehr feinem Draht ausziehen. Bei 660° (**Holman**) schmilzt das Metall, ohne sich jedoch bei höherer Temperatur zu verflüchtigen. Das Aluminium ist nur sehr schwach magnetisch, dagegen ist es ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität; es leitet den Strom drei- bis viermal besser als Eisen von gleichem Querschnitt. Dasselbe ist **schweißbar**.

An trockener und an feuchter Luft erleidet das chemisch reine Aluminium keine Veränderung. Sogar beim Schmelzen an der Luft oxydiert sich das kompakte Aluminium nicht; beim Erhitzen im Sauerstoff findet oberflächliche Oxydation statt. In feiner Verteilung oder in Form von dünnen Blättchen verbrennt dagegen das Aluminium mit intensivem Licht zu Aluminiumoxyd, wenn es im Sauerstoff erhitzt wird.

Das kompakte käufliche Aluminium wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur oberflächlich in sehr geringem Maße, unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, angegriffen. Auch die meisten Speisen und Getränke sollen das Aluminium nur in geringem und bei fortgesetztem Gebrauche rasch abnehmendem Maße angreifen, so daß der Genuß von Speisen, die in Aluminiumgefäßen zubereitet sind, wenigstens nach den Untersuchungen von **Plagge**, auf die Dauer einen nachteiligen Einfluß auf die Gesundheit nicht ausüben soll. Ob letzteres, was von anderer Seite bezweifelt wird, wirklich der Fall ist, dürften erst die weiteren Erfahrungen lehren.

Pulverförmiges Aluminium, ebenso auch Blattaluminium zersetzen bei 100° das Wasser langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Fügt man jedoch wenige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, so erfolgt lebhafte Wasserstoffentwickelung. Kompakteres, reines

Aluminium wird vom Wasser bei 100° kaum verändert, da sich dasselbe sofort mit einem sehr dünnen, aber ungemein widerstandsfähigen Häutchen von Aluminiumoxyd bekleidet, welches das Metall gegen die Einwirkung des Wassers und der Luft passiv macht. Wird dieses Oxydhäutchen beseitigt, z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchlorid, so zeigt dasselbe eine große Reaktionsfähigkeit und zersetzt infolgedessen auch Wasser unter starker Wärmeentwickelung: aktives Aluminium.

Während das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Affinität zum Sauerstoff zeigt, wirkt geschmolzenes Aluminium außerordentlich heftig auf die meisten Metalloxyde reduzierend ein. Diese Reduktion vollzieht sich unter so starker Wärmeentwickelung, daß die Temperatur auf hellste Weißglut (über 2500°) steigt. Auf dieser Reaktion beruht das H. Goldschmidtsche Thermit-Schweißverfahren zur Erzielung sehr hoher Temperaturen und zur Darstellung von Mangan, Chrom usw.

Wird ein Gemisch von Eisenoxyd und Aluminium (Thermit) in einem feuerfesten Tiegel mit wenig Baryumsuperoxyd bestreut, auf letzteres eine aus Magnesiumpulver und Baryumsuperoxyd geformte Zündkirsche gelegt und diese durch Anzünden eines eingesetzten Magnesiumbandes zur Verbrennung gebracht, so schreitet die hierdurch eingeleitete Reaktion ohne äußere Wärmezufuhr mit solcher Heftigkeit fort, daß das Thermitgemisch zu einer hell weißglühenden Masse schmilzt und große Mengen desselben, die man allmählich zufügt, ebenfalls in ein ziemlich dünnflüssiges, hell weißglühendes Liquidum verwandelt werden. Die Wärmemenge, welche bei diesem Reduktionsprozesse erzeugt wird, ist eine so enorme, daß sie nicht allein genügt, um das gebildete Eisen am Boden des Tiegels zu einem Regulus zusammenzuschmelzen, sondern auch bewirkt, daß das gleichzeitig entstandene Aluminiumoxyd sich darüber im geschmolzenen Zustande ablagert, beim Erkalten eine kristallinische Masse von künstlichem Korund bildend.

In entsprechender Weise lassen sich auch Mangan und Chrom, unter Anwendung eines Gemisches aus Mangansuperoxyd, bzw. Chromoxyd und Aluminiumpulver, als Regulus gewinnen.

Nach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren werden für technische Zwecke auch Kobalt und Nickel, sowie verschiedene Legierungen dargestellt: Ferrobor, Ferrovanadin, Ferrotitan, Manganbor, Mangantitan, Chrommangan usw.

Das Goldschmidtsche Verfahren dient auch dazu, um gebrochene Eisenbahnschienen auf der Strecke wieder zusammenzuschweißen, sowie um eiserne Träger und Maschinenteile zu reparieren.

Salzsäure löst das Aluminium leicht unter Entwickelung von Wasserstoff in Gestalt von Aluminiumchlorid: $AlCl^3$, auf. Salpetersäure greift, selbst im konzentrierten Zustande, das Aluminium, besonders im kompakten Zustande, kaum an: passives Aluminium; der Zusatz einer Spur Platinchlorid bewirkt jedoch die Auflösung. Kalte konzentrierte Schwefelsäure, ebenso kalte verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall wenig an; in der Wärme wird dasselbe als Aluminiumsulfat: $Al^2(SO^4)^3$, gelöst. Essigsäure löst das Aluminium schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von

Aluminiumacetat: $Al(C^2H^3O^2)^3$, auf. Auch Kali- und Natronlauge wirken unter Entwickelung von Wasserstoff lösend auf das Metall ein.

Aus Kupfersulfatlösung schlägt das Aluminium metallisches Kupfer nieder. Auf neutrale Lösungen des Silbers wirkt es nur langsam ein, auf die des Bleies und Zinns ist es ohne Einwirkung, aus alkalischer Lösung scheidet es jedoch die Metalle aus. Über das Verhalten gegen Quecksilber und gegen Quecksilberchlorid s. dort.

Anwendung. Die schön weiße Farbe, welche das reine Aluminium besitzt, die Beständigkeit an der Luft, das geringe spezifische Gewicht, die Politurfähigkeit, die Festigkeit, die Dehnbarkeit, der helle Klang, sowie die behauptete Unschädlichkeit desselben für die Gesundheit, machen das Aluminiummetall zu einer Reihe von technischen Verwendungen geeignet. Trotzdem war anfänglich die Anwendung des Aluminiums nicht die ausgedehnte geworden, welche man nach der Entdeckung der technischen Darstellungsweise desselben erwartete. Die Ursache hiervon lag anfänglich in dem Umstande, daß das Metall noch zu teuer war, weiter aber auch darin, daß das Metall durch kleine Verunreinigungen (Eisen, Kohlenstoff, Silicium), die bei der Fabrikation nur schwierig zu entfernen sind, manche seiner wertvollen Eigenschaften teilweise einbüßt. Die aus unreinem Aluminiummetall gefertigten Gegenstände erleiden z. B. bereits an der Luft eine oberflächliche Oxydation. Gegen alkalisch reagierende Flüssigkeiten besitzt das Aluminium überhaupt nur eine geringe Widerstandsfähigkeit.

Nachdem es jedoch in der Neuzeit gelungen ist, das Aluminium auf elektrolytischem Wege in genügender Reinheit und zu sehr mäßigem Preise (1854: 1 kg 2400 M., 1906: 1 kg 2,5 M.) in großen Mengen darzustellen, hat sich der Anwendung desselben ein weites Feld eröffnet. Gegenwärtig benutzt man das Aluminium besonders zur Herstellung von Kunst-, Toilette- und Schmuckgegenständen, von physikalischen und chirurgischen Instrumenten, von Gebissen, von kleinen Gewichtsstücken, von Lanzenstielen, von Medaillen, Schüsseln, Feldflaschen, von Legierungen usw., zum Bau von Booten, von Motoren für Luftschiffe, von kleinen Dampfschiffen usw., sowie als Reduktionsmittel (s. oben) und bei der Gußstahlfabrikation.

Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen elektrische Einflüsse dient das Aluminium zur Herstellung von Poldrähten. Das Blattaluminium dient an Stelle von Blattsilber im Buchdruck, sowie zur Papier- und Glasdekoration.

Ein kleiner Aluminiumzusatz (0,5 Proz.) verleiht dem Gußstahl größere Gleichmäßigkeit, indem es das in kleiner Menge darin enthaltene Eisenoxydul zu Eisen reduziert, während es selbst dabei als Oxyd in die Schlacke übergeht. Schmiedeeisen wird durch einen geringen Aluminiumzusatz leichter schmelzbar und gut vergießbar gemacht. Auch beim Kupferguß und Messingguß werden blasenfreie, gleichmäßige Güsse durch die reduzierende Einwirkung kleiner Mengen von Aluminium auf das vorhandene Kupferoxydul erzeugt.

Da das Aluminium sich mit einigen Metallen leicht legieren läßt, so findet dasselbe auch in dieser Gestalt technische Verwendung. Besonders ist es eine Legierung, welche aus 90 Tln. Kupfer und 5 bis 10 Tln. Aluminium besteht, die wegen ihrer Beständigkeit und ihrer goldähnlichen Farbe als Aluminiumbronze zur Herstellung von Schmuckgegenständen usw. zur Anwendung gelangt. Die Aluminiumbronze wird durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd, unter Zusatz von metallischem Kupfer, sowie auch direkt durch Glühen von Kupfergranalien mit Tonerde (Korundstücken) und Kohle in elektrischen Schmelzöfen gewonnen. Zur Herstellung von Wagebalken für chemische Wagen dient eine Aluminium-Silberlegierung, welche 4 Proz. von letzterem Metalle enthält.

Als Magnalium bezeichnet L. Mach Magnesium-Aluminiumlegierungen, deren spezifisches Gewicht noch niedriger ist, als das des Aluminiums. Die Festigkeit dieser Legierungen steigt mit dem des Magnesiumgehaltes, dagegen vermindert sich mit demselben die Dehnbarkeit. Bei einem Gehalt von 10 bis 15 Proz. Magnesium (Gußmagnalium) ist die Legierung fast silberweiß und sehr politurfähig. Magnalium mit einem Gehalt von 2 bis 5 Proz. Mg ist geeignet zur Herstellung von Draht, von 5 bis 8 Proz. Mg als Walzmetall, mit 20 bis 30 Proz. Mg für Kreisteilungen an optischen und anderen Instrumenten, mit mehr als 30 Proz. Mg als Spiegelmetall. Als Blitzpulver finden Magnesium-Aluminiumlegierungen mit sehr hohem Magnesiumgehalt in Pulverform Verwendung.

Eisenaluminium, Ferroaluminium, wird durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Schmiedeeisen als eine sehr harte, schmiedbare Masse gewonnen.

Als Partinium wird eine Aluminium-Wolframlegierung vom spezif. Gew. 2,9 bis 3,1 bezeichnet.

Im Handel findet sich das Aluminium in Form von Barren, Blech, Folie, Draht und Pulver.

Erkennung. Die Salze des Aluminiums sind ungefärbt, wenn deren Säure eine farblose ist. Bei Glühhitze erleiden dieselben eine Zersetzung, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist. Glüht man ein Aluminiumsalz vor dem Lötrohr, befeuchtet hierauf die dabei schließlich entstandene weiße, unschmelzbare Masse mit Kobaltnitratlösung und glüht dieselbe abermals, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an (Thénards Blau). Diese Erkennungsweise der Aluminiumverbindungen ist jedoch nur mit Sicherheit bei nicht leicht schmelzbaren, nötigenfalls durch Glühen mit Natriumcarbonat erhältlichen, aluminiumhaltigen Substanzen anzuwenden. Sicher entscheidend ist jedoch diese Reaktion nicht, da einige andere Verbindungen, auch bei Abwesenheit von Aluminiumverbindungen, unter diesen Umständen ebenfalls blau gefärbte Schmelzen liefern (z. B. die Phosphate der alkalischen Erdmetalle).

Die Salze des Aluminiums lösen sich teilweise in Wasser, teilweise erst auf Zusatz von Säuren, teils sind sie aber auch in Säure unlöslich. Die in Wasser löslichen Aluminiumsalze zeigen infolge hydrolytischer Spaltung (s. S. 118) saure Reaktion.

Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Lösungen der Aluminiumsalze einen weißen, gallertartigen Niederschlag von

hem Tonerdesalz, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels, Bildung von Alkalialuminat, löslich ist. Aus letzterer Lösung ·s Aluminium durch Zusatz von Chlorammonium oder, nach ation mit Salzsäure, durch Übersättigen der Flüssigkeit mit umcarbonatlösung als Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$, abge-n. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid erleidet die alka-Aluminiumsalzlösung eine Trübung, nicht dagegen durch Kochen lurch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Ammoniak, Ammo-arbonat und Schwefelammonium scheiden aus den Alumi-lösungen gallertartiges Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$, ab, in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, zum Unterschiede von rin löslichen Zinkverbindungen, nur sehr wenig, in den beiden n Fällungsmitteln gar nicht löslich ist. Auch in Chlor-iumlösung ist das Aluminiumhydroxyd unlöslich (Unterschied en Magnesiumsalzen). Die Gegenwart von Weinsäure, ebenso vieler anderer, nicht flüchtiger organischer Säuren verhindert, Bildung von komplexen, aluminiumhaltigen Ionen, die Fällung niniumsalze durch obige Agenzien.

lium- und Natriumcarbonat fällen aus den Lösungen iniumsalze Aluminiumhydroxyd oder basisches Aluminiumsalz, nur in einem großen Überschuß des Fällungsmittels löslich Natriumphosphat scheidet weißes, voluminöses Aluminium-phosphat ab, welches nur unvollständig in Essigsäure löslich ist.

Das in der Natur als Korund, Sapphir, Rubin und Smirgel vorkommende kristallisierte Aluminiumoxyd ist, ebenso wie das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd, in Säuren und in wässerigen, ätzenden Alkalien fast ganz unlöslich. Ein gleiches Verhalten zeigen die im Mineralreiche vorkommenden Aluminiumsilicate. Diese unlöslichen Aluminiumverbindungen werden in sehr fein gepulvertem Zustande durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (Aluminiumsilicate), oder durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (Korund usw.) in lösliche Gestalt übergeführt. Bei der Untersuchung der Aluminiumsilicate ist nach dem Schmelzen, behufs weiterer Prüfung, zuvor die Kieselsäure, wie S. 504 erörtert, abzuscheiden.

Quantitative Bestimmung. Das Aluminium wird gewöhnlich als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, zur Wägung gebracht. Zu diesem Behufe versetze man die verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Aluminiumsalzes mit Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung im sehr geringen Überschuß, lasse das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd absetzen, filtriere die über demselben befindliche klare Flüssigkeit ab und übergieße den Niederschlag in dem zur Fällung benutzten Becherglase nochmals mit heißem Wasser. Da das gefällte Aluminiumhydroxyd die Poren des Filters leicht verstopft, und infolgedessen das Filtrieren und Auswaschen nur sehr langsam vonstatten geht, so empfiehlt es sich, den Niederschlag nicht gleich auf einem Filter zu sammeln, sondern ihn zunächst wiederholt mit heißem Wasser durch Dekantieren auszuwaschen und je nur die klare Flüssigkeit nach dem vollständigen Absetzen abzufiltrieren. Diese Operationen des Dekantierens sind oft zu wiederholen, bis das Aluminiumhydroxyd vollständig ausgewaschen ist, und werde erst dann dasselbe auf das Filter gebracht.

Nachdem der Niederschlag gut getrocknet worden ist, werde derselbe stark geglüht und als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, gewogen.

Sollte bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds mittels Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ein starker Überschuß des Fällungsmittels angewendet worden sein, so ist die Mischung vor der Filtration so lange gelinde zu erwärmen, bis der Geruch nach Ammoniak kaum noch zu bemerken ist.

Enthält die zu fällende Aluminiumsalzlösung größere Mengen von Alkalisalzen, so ist das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd, behufs vollständiger Entfernung derselben, nach dem Auswaschen noch einmal in Salzsäure zu lösen, alsdann wiederum mit Ammoniak zu fällen und von neuem in der oben beschriebenen Weise auszuwaschen.

Die Berechnung der auf diese Weise ermittelten Menge Aluminiumoxyds auf Aluminium geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(102,2)}{Al^2O^3} : \underset{(54,2)}{2\,Al} = \text{gefundene Menge } Al^2O^3 : x.$$

Verbindungen des Aluminiums.

Halogenverbindungen.

Das Aluminium vereinigt sich mit dem Chlor, ebenso wie mit den übrigen Halogenen, nur in einem Mengenverhältnisse zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Alh^3 (h = Cl, Br, J, F).

Aluminiumchlorid: $AlCl^3$. Diese Verbindung wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Erhitzen von Aluminium im trockenen Chlorgase oder in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs, sowie durch Glühen eines innigen Gemisches von Tonerde (Aluminiumoxyd) mit Kohle in einem Strome trockenen Chlorgases (vgl. Chromchlorid) — Oersted —.

Das Aluminiumchlorid bildet im reinen, wasserfreien Zustande eine weiße, im geschlossenen Rohre bei 192 bis 193° schmelzende, kristallinische Masse, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen in offenen Gefäßen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Das spezifische Gewicht des Dampfes wurde von Deville und Troost zwischen 300 und 400° C als 9,3 (Luft = 1) ermittelt, woraus sich als Molekulargewicht des Aluminiumchlorids 268,7 (28,9 × 9,3, s. S. 90) ergibt, ein Wert, welcher der Formel Al^2Cl^6 (268,0) so annähernd entspricht, daß letztere für jene Temperaturintervalle als die richtige anzusehen und hiernach das Aluminium als ein vierwertiges Element zu betrachten sein würde:

$$\begin{array}{l}Cl\diagdown \qquad\qquad \diagup Cl\\ Cl-Al-Al-Cl\\ Cl\diagup \qquad\qquad \diagdown Cl\end{array}$$

Über 400° C erleidet das dampfförmige Aluminiumchlorid allmählich eine Dissoziation in 2 Mol. $AlCl^3$, so daß bei 835° C das spezifische Gewicht nur noch zu 4,542 ($AlCl^3$ = 4,60) gefunden wird.

Das wasserfreie Aluminiumchlorid findet zur Synthese organischer Verbindungen Verwendung. Aus der Lösung des Aluminiummetalles oder des Aluminiumhydroxyds in Salzsäure scheiden sich beim Verdunsten farblose, zerfließliche Kristalle aus, denen die Formel: $AlCl^3 + 6\,H^2O$, zukommt. Beim Erhitzen zerfällt letztere Verbindung in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd.

Das Chloraluminium hat in Gestalt einer wässerigen, 10proz. Lösung eine Anwendung als Verbandwasser gefunden: *Liquor aluminii chlorati*, ·Chlor-

Alumlösung, flüssige salzsaure Tonerde. In mehr oder minder reinem Zustande ist auch das wasserhaltige Chloraluminium als Desinfektionspulver verwendet, und zu diesem Zwecke als Chlor-Alum, Chloralum, Chlor-Alumpulver, Chloralum-powder, Chloraluminiumhydrat in den Handel gebracht worden.

Das Aluminiumbromid: $AlBr^3$, welches bei 93° C schmilzt, und das Aluminiumjodid: AlJ^3, welches bei 185° C schmilzt, gleichen in ihrer Bereitungsweise und in ihren Eigenschaften im allgemeinen dem Aluminiumchlorid. Dasselbe gilt von den wasserhaltigen Verbindungen: $AlBr^3 + 6H^2O$, und $AlJ^3 + 6H^2O$.

Das Chlor-, Brom- und Jodaluminium vereinigen sich mit den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalimetalle zu kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B. Aluminiumchlorid-Chlorkalium: $AlCl^3 + KCl$, Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $AlCl^3 + NaCl$, Aluminiumbromid-Bromkalium: $AlBr^3 + KBr$, Aluminiumjodid-Jodkalium: $AlJ^3 + KJ$ usw. Das Aluminiumchlorid-Chlornatrium diente früher fast ausschließlich zur Darstellung von Aluminium.

Auch das Fluoraluminium: AlF^3, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in wässeriger Flußsäure und Sublimation der nach dem Eindampfen verbleibenden Masse im Wasserstoffstrome in würfelähnlichen Rhomboedern gewonnen wird, bildet mit den Fluorverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Von letzteren Verbindungen ist das Aluminiumfluorid-Fluornatrium, der Kryolith: $AlF^3 + 3NaF$, von besonderer Wichtigkeit. Das Fluoraluminium ist in Wasser unlöslich. Dasselbe wurde vorübergehend auch zur Darstellung von Aluminium benutzt und zu diesem Zwecke durch Glühen von Kryolith mit Natriumsulfat und Auslaugen der Masse mit Wasser bereitet (Grabau).

Der Kryolith kommt in mächtigen Lagern bei Ivitût in der an der Westküste Grönlands gelegenen Arsukbucht, sowie auf Island vor. Im reinen Zustande bildet der Kryolith eine schneeweiße, leicht zerreibliche, leicht spaltbare und leicht schmelzbare Masse, welche in Wasser unlöslich ist. Das spezifische Gewicht des Kryoliths beträgt 2,96. Meist kommt das Mineral jedoch verunreinigt vor mit größeren oder geringeren Mengen von Quarz, Flußspat, Kalkspat, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies usw., Beimengungen, welche dem Kroylith eine rötliche, bräunliche oder blaugraue Farbe erteilen.

Der Kryolith findet zur Darstellung von Soda (S. 652), sowie zur Gewinnung von Aluminiumverbindungen und als Flußmittel bei der Darstellung von Aluminiummetall (s. S. 919) Verwendung.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium liefert mit Sauerstoff nur eine Verbindung, das Aluminiumoxyd: Al^2O^3, welche auch als Alaunerde oder als Tonerde bezeichnet wird.

Aluminiumoxyd: Al^2O^3.

Molekulargewicht: 102,2 (*101,44 H = 1*).

(In 100 Tln., Al: 53,03, O: 46,97.)

Geschichtliches. Die Tonerde wurde von Libavius, Stahl, Boerhave u. a. als identisch mit Kalkerde betrachtet. Erst Marggraf

zeigte 1754 die Verschiedenheit dieser beiden Erden, sowie die Identität der in dem Ton und in dem Alaun enthaltenen Basen.

Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumoxyd kristallisiert in der Natur als Mineral vor, welches als Korund bezeichnet wird. In letzterer Gestalt bildet das Aluminiumoxyd sehr harte, hexagonale Kristalle, die nach der Farbe und nach der größeren oder geringeren Reinheit verschieden benannt werden. So wird z. B. der durchsichtige, durch einen geringen Chromgehalt rot gefärbte Korund als Rubin, der durch Kobalt, vielleicht auch durch Chrom blau gefärbte als Sapphir, der gelb gefärbte als orientalischer Topas, der violett gefärbte als orientalischer Amethyst bezeichnet. Als Smirgel (*Lapis smiridis*) findet sich der Korund in feinkörnigen, kristallinischen Massen im Handel, welche meist durch Eisen und durch Kieselsäure verunreinigt sind.

Die kristallisierte Tonerde zeichnet sich durch große Härte aus und steht hierin nur dem Diamant nach. Infolgedessen findet sie, namentlich in Gestalt des Smirgels, welcher in Kleinasien und besonders auf der Insel Naxos ganze Felsmassen bildet, eine Anwendung als Schleif- und Poliermittel. Das spezifische Gewicht der reinen kristallisierten Tonerde beträgt 4,0.

Künstlich wird die kristallisierte Tonerde von der Härte und der Form des Korunds erhalten durch Schmelzen von amorphem Aluminiumoxyd in einem elektrischen Ofen, sowie bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren (s. S. 921). Das gleiche ist der Fall beim längeren Erhitzen eines aus gleichen Teilen Tonerde und Bleioxyd (Fremy) oder eines aus gleichen Teilen Tonerde und Fluorbaryum und etwas Pottasche oder endlich eines aus Fluoraluminium und Borsäureanhydrid (St. Claire-Deville) bestehenden Gemisches zur hellen Rotglut. Durch einen kleinen Zusatz von Kaliumdichromat werden nach jenem Verfahren künstliche Rubine, durch einen Zusatz von Kobaltoxyd künstliche Sapphire gebildet.

Als ein weißes, amorphes, nur im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen schmelzbares Pulver wird das Aluminiumoxyd durch Glühen von Aluminiumhydroxyd, von Aluminiumnitrat oder von Aluminiumacetat erhalten.

Sowohl das kristallisierte, als auch das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd ist in Säuren nahezu unlöslich, und kann daher nur im fein gepulverten Zustande durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit saurem Kaliumsulfat oder durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre in Lösung gebracht werden.

Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$.

Molekulargewicht: 78,1 (*77,54 H = 1*).

(In 100 Tln., Al: 34,70, O: 61,46, H: 3,84 oder Al^2O^3: 65,43, H^2O: 34,57.)

Syn.: *Alumina hydrata, Alumina hydrica, Argilla pura, Argilla hydrata,* Tonerdehydrat.

Geschichtliches s. Aluminiumoxyd.

Vorkommen. Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumhydroxyd als Hydrargillit in der Natur vor. In dieser Gestalt bildet dasselbe kleine, hexagonale Kristalle, welche sich als seltenes Mineral im Ural und in Brasilien finden.

Künstlich wird das Aluminiumhydroxyd durch Fällung einer wässerigen Aluminiumsalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis erhalten.

Darstellung. Um das Aluminiumhydroxyd im kleinen zu bereiten, gieße man eine erwärmte wässerige Alaunlösung, welche im Verhältnis von 1:20 bereitet ist, nach der Filtration in so viel wässerige Ammoniakflüssigkeit, die zuvor mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, daß letztere in dem Gemisch schwach vorwaltet (auf 1 Tl. Alaun 1,1 Tl. Ammoniak von 10 Proz.):

$$\underset{\substack{\text{Kaliumalaun} \\ (948{,}4)}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Ammoniumhydroxyd} \\ (1020\text{ Ammoniakfl. von 10 Proz. }NH^3)}}{6\,NH^4.OH}$$

$$= \underset{\substack{\text{Aluminiumhydroxyd} \\ (156{,}2)}}{2\,Al(OH)^3} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3\,(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{24\,H^2O}$$

Nachdem das abgeschiedene, voluminöse Aluminiumhydroxyd sich abgesetzt hat, gieße man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, rühre den Niederschlag mit heißem Wasser an und trenne nach dem abermaligen Absetzen die klare Flüssigkeit von neuem durch Abgießen. Diese Operation werde so lange wiederholt, bis in der abgegossenen, klaren Flüssigkeit durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Alsdann werde der Niederschlag auf einem Kolatorium von gebleichter Leinwand gesammelt, vorsichtig ausgepreßt und nach dem Zerkleinern zunächst bei mäßiger Wärme, schließlich bei 100°, getrocknet.

Da das auf diese Weise bereitete Aluminiumhydroxyd leicht kleine Mengen von Alkalisalzen zurückhält, so ist dasselbe, nachdem es mehrmals durch Dekantieren ausgewaschen ist, falls es vollständig davon befreit werden soll, nochmals in Salzsäure zu lösen, die Lösung aufs neue in der Wärme mit Ammoniak in geringem Überschuß zu fällen und der entstandene Niederschlag abermals durch Dekantieren auszuwaschen. Ein alkalifreies Präparat würde auch direkt resultieren, wenn man an Stelle des Alauns reines Aluminiumsulfat [948,4 Tle. $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ = 666,2 Tln. $Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O$] anwendet.

Nach vorstehender Gleichung liefern 948,4 Tle. Kaliumalaum (= 666,2 Tle. Aluminiumsulfat) 156,2 Tle. Aluminiumhydroxyd.

Im großen wird das Aluminiumhydroxyd als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda aus Kryolith, durch Zerlegung des hieraus zunächst erzeugten Natriumaluminats $Al(ONa)^3$, mittels Kohlensäureanhydrid, gewonnen (s. S. 652). In ähnlicher Weise wird auch der Bauxit, ein stark eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd, technisch auf letztere Verbindung verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man dieses Mineral durch Glühen mit Soda zunächst in Natriumaluminat über, und zerlegt alsdann die wässerige, zuvor geklärte Lösung der letzteren Verbindung ebenfalls durch Kohlensäureanhydrid. Auch durch Kochen mit Natronlauge läßt sich der fein gemahlene Bauxit in lösliches Natriumaluminat verwandeln. Fügt man letzterer Lösung dann etwas kristallinisches, frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd, wie dasselbe durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Natriumaluminatlösung resultiert, zu, so scheidet sich nach einigen Stunden fast alles Aluminium als Hydroxyd aus, während Ätznatron zurückgebildet wird. Letzteres dient alsdann zur Darstellung neuer Mengen von Natriumaluminat.

Ein Aluminiumhydroxyd, welches sich in besonders hohem Maße zum Entfärben von Flüssigkeiten eignet, wird nach Löwig in folgender Weise bereitet:

Zu einer konzentrierten, erwärmten Lösung von Natriumaluminat fügt man so lange Kalkmilch hinzu, bis alles Aluminium ausgefällt ist. Man

erhält auf diese Weise eine Lösung von Natriumhydroxyd, während das Aluminium als Calciumaluminat vollständig abgeschieden wird:

$$2\,Al(ONa)^3 + 3\,Ca(OH)^2 = 6\,NaOH + Al^2O^6Ca^3$$
Natriumaluminat Calciumhydroxyd Natriumhydroxyd Calciumaluminat.

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wird das Calciumaluminat in zwei gleiche Teile geteilt, von denen der eine in einer berechneten Menge von Salzsäure gelöst wird. Zu der so erzielten Lösung wird dann der andere Teil, nachdem er mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, allmählich zugesetzt, bis eine abfiltrierte Probe nur noch kleine Mengen von Tonerde in Lösung enthält. Auf diese Weise scheidet sich, unter Bildung von Chlorcalcium, Aluminiumhydroxyd aus, welches auf Tüchern gesammelt und nach dem vollständigen Auswaschen getrocknet wird:

a) $Al^2O^6Ca^3 + 12\,HCl = 2\,AlCl^3 + 6\,H^2O + 3\,CaCl^2$
Calciumaluminat Aluminiumchlorid Chlorcalcium

b) $Al^2O^6Ca^3 + 2\,AlCl^3 + 6\,H^2O = 3\,CaCl^2 + 4\,Al(OH)^3$
Calciumaluminat Aluminiumchlorid Aluminiumhydroxyd.

Eigenschaften. Das in der Kälte gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt eine durchsichtige, gallertartige Beschaffenheit, während das in der Siedehitze gefällte einen weißen, undurchsichtigen Niederschlag bildet. Trocknet man den auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Niederschlag bei gewöhnlicher Lufttemperatur, so resultiert eine harte, hornähnliche, amorphe Masse, welche sich zu einem weißen, geschmacklosen, an der Zunge stark anhaftenden Pulver zerreiben läßt. Das durch Ammoniak gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $Al(OH)^3 + H^2O$.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder dem Trocknen bei 100° hat das Aluminiumhydroxyd die Zusammensetzung $Al(OH)^3$. In dem Maße, wie die Temperatur des Trocknens über 130° steigt, verliert das Aluminiumhydroxyd Wasser, bis bei 300° eine Verbindung zurückbleibt, welche der Formel $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$ entspricht. Beim Glühen zerfällt das Aluminiumhydroxyd in Wasser und Aluminiumoxyd:

$$2\,Al(OH)^3 = Al^2O^3 + 3\,H^2O.$$

Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich das Aluminiumhydroxyd in kleinen Kristallen von der Form des Hydrargillits: $Al(OH)^3$, aus, wenn dieselbe langsam aus der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht.

Das Aluminiumhydroxyd ist in Wasser unlöslich und ohne jede Einwirkung auf Lackmuspapier. Von Säuren, welche mit dem Aluminium lösliche Salze liefern, wird das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd leicht gelöst; dasselbe geschieht etwas langsamer, jedoch ebenfalls vollständig, mit der bei 100° getrockneten Verbindung. Kali- und Natronlauge lösen das frisch gefällte und das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Aluminiumhydroxyd unter Bildung von Kalium- oder Natriumaluminat. Ammoniakflüssigkeit wirkt nur auf das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd in geringem Maße lösend ein.

Wird das Aluminiumhydroxyd im frisch gefällten Zustande längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser aufbewahrt, so verliert dasselbe allmählich seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien. Eine gleiche Veränderung erleidet das Aluminiumhydroxyd bei tagelangem Verweilen in siedendem Wasser oder beim Trocknen desselben über 130°. War die Temperatur des Trocknens nicht viel über 130° hinaus gestiegen, so nimmt das auf diese Weise zum Teil entwässerte Hydroxyd beim Befeuchten, unter Erwärmung, wieder Wasser auf, und wird dadurch wieder in Säuren löslich.

Die natürlich vorkommenden Aluminiumhydroxyde, wie z. B. der Hydrargillit: $Al(OH)^3 = Al^2O^3 + 3H^2O$, der meist stark eisenhaltige Bauxit: $Al^2O(OH)^4 = Al^2O^3 + 2H^2O$, und der mit dem Goethit: $Fe^2O^3 + H^2O$, und dem Manganit: $Mn^2O^3 + H^2O$, isomorphe Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$, werden nur nach dem schwachen Glühen von Säuren angegriffen.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt, besonders im frisch gefällten Zustande, im hohen Maße die Fähigkeit, organische Stoffe, besonders Farbstoffe, aus ihren Lösungen in Gestalt von unlöslichen Verbindungen, Farbenlacken, niederzuschlagen. Fügt man daher Aluminiumhydroxyd zu einer gefärbten Flüssigkeit, so wird dieselbe, wenn ersteres in genügender Menge zugesetzt ist, vollständig entfärbt, indem das Aluminiumhydroxyd mit dem Farbstoff eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Aluminiumhydroxyds als Beizmittel, sowie zur Herstellung von Farbenlacken (Florentiner Lack, Kugellack, Karmin usw.).

Da das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd auch die Fähigkeit besitzt, anorganische und organische Stoffe mit sich niederzureißen, so dient dasselbe auch zur Klärung von Schmutzwässern, Zuckersäften usw.

Prüfung. Das Aluminiumhydroxyd, welches nach der *Pharm. germ., Ed. I*, als *Argilla pura* offizinell war, bilde ein lockeres, weißes, geschmackloses Pulver, welches gegen feuchtes Lackmuspapier sich vollkommen indifferent verhält.

Lösliche Bestandteile. Eine Probe des zu prüfenden Präparates (1 g) werde mit Wasser gekocht und das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat zeige weder saure, noch alkalische Reaktion und hinterlasse beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand. Der nach dem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand löse sich leicht und vollständig in Salzsäure auf: Kieselsäure und andere unlösliche Verbindungen.

Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds erleide durch einen Zusatz von Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse in derselben selbst nach längerem Stehen keine Trübung: Baryumsalz.

Kali, Natron. Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds werde erwärmt, mit Ammoniumcarbonatlösung im geringen Überschuß versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Die auf diese Weise nach dem Verdunsten erhaltene Salzmasse hinterlasse nach dem Glühen keinen oder doch nur einen sehr geringen Rückstand.

In Natronlauge sei das zu prüfende Aluminiumhydroxyd leicht und vollständig löslich: Magnesiumverbindungen und Aluminiumhydroxyd, welches durch zu starkes Trocknen usw. die Löslichkeit verloren hat —. Diese alkalische Lösung werde auf Zusatz von Schwefelammonium nicht gefällt: Zink, Eisen. Eine schwach grünliche Färbung, welche auf die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Eisens hinweist, dürfte hierbei in den meisten Fällen eintreten.

Lösliches Aluminiumhydroxyd. Ähnlich wie von dem Eisenhydroxyd, ist auch von dem Aluminiumhydroxyd eine in Wasser lösliche, sogenannte kolloidale Modifikation bekannt. Dieselbe wird erhalten durch längeres Erhitzen einer sehr verdünnten Lösung von Basisch-Aluminiumacetat auf 100° oder durch Dialyse einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid (vgl. *Ferrum oxydatum solubile dialysatum*).



Das nach der letzteren Methode dargestellte lösliche Aluminiumhydroxyd, welches seiner chemischen Natur nach dem löslichen Eisenhydroxyd (siehe S. 836) entsprechen und als ein stark basisches Aluminiumoxychlorid anzusehen sein dürfte, vereinigt sich mit Farbstoffen zu Farbenlacken, wogegen dem nach der ersteren Methode bereiteten (einem stark basischen Aluminiumacetate) diese Eigenschaft abgeht. Ein Zusatz kleiner Mengen von Salzen, Säuren oder Basen scheidet aus den Lösungen beider Präparate unlösliches Aluminiumhydroxyd ab.

Als „kolloidale oder gallertartige Tonerde" kommt auch frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Aluminiumhydroxyd im Handel vor.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt den Charakter einer schwachen Base, indem es sich mit Säuren zu Salzen: Aluminium- oder Tonerdesalzen, welche die dreiwertigen, schwach elektropositiven Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten, verbindet. Gleichzeitig tritt dasselbe aber auch als eine schwache Säure auf, indem es mit starken Basen salzartige Verbindungen: Aluminate, liefert. Auf der Bildung letzterer Verbindungen beruht die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Kalilauge und in Natronlauge. Die wässerigen Lösungen dieser Aluminate enthalten überwiegend die einwertigen Ionen $H^2AlO^{3\prime}$, wogegen die Ionen $HAlO^{3\prime\prime}$ und $AlO^{3\prime\prime\prime}$ bei dem schwach sauren Charakter des Aluminiumhydroxyds nur in geringem Umfange entstehen. Die Alkalialuminate bilden leicht lösliche, schwer kristallisierende Stoffe, deren Lösungen, infolge starker hydrolytischer Spaltung, stark alkalisch reagieren. Ein Teil der Aluminate, namentlich die in der Natur vorkommenden, leitet sich von dem anhydrischen Aluminiumhydroxyd $H^2Al^2O^4 (Al^2O^3 + H^2O)$ ab.

Kaliumaluminat: $K^2Al^2O^4 + 3H^2O$, bildet harte Kristalle. Zur Darstellung werden Aluminiumoxyd und Kalihydrat zusammengeschmolzen und die konzentrierte Lösung der Schmelze im Vakuum verdunstet.

Natriumaluminate: $Na^2Al^2O^4$ und $Al(ONa)^3$, sind im kristallisierten Zustande nicht bekannt. Die Lösung derselben (s. S. 652 und 928) dient zur Gewinnung von Aluminiumhydroxyd, sowie als Beize in der Färberei und zur Bereitung von Farbenlacken usw.

Die Aluminate der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser unlöslich und können daher aus einer Lösung des Natrium- oder Kaliumaluminats durch Fällung mit den entsprechenden Erdmetallsalzen gewonnen werden.

Das Magnesiumaluminat: Al^2O^4Mg, findet sich in der Natur als Spinell in Kristallen des regulären Systems, in denen jedoch häufig ein Teil des Aluminiums und Magnesiums durch Eisen ersetzt ist: $(AlFe)^2O^4(MgFe)$.

In regulären Kristallen kommt ferner das Zinkaluminat: Al^2O^4Zn, als Zinkspinell oder Gahnit; in rhombischen Kristallen das Berylliumaluminat: Al^2O^4Be, als Chrysoberyll natürlich vor.

Salze des Aluminiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Von dem Aluminium sind keine Salze bekannt, in denen dasselbe, entsprechend dem Eisen in den Eisenoxydulsalzen, als zweiwertiges Element figuriert. Die Salze des Aluminiums entsprechen lediglich den Oxydsalzen des Eisens, Mangans und Chroms, in welchen diese Metalle dreiwertig auftreten (vgl. S. 798). Dieselben enthalten in wässeriger Lösung die dreiwertigen, farblosen, schwach elektropositiven Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; diese Lösungen reagieren, infolge eingetretener hydrolytischer Spaltung, sauer (s. S. 118).

Aluminiumhypochloritlösung, bereitet durch Wechselwirkung von Chlorkalk- und Aluminiumsulfatlösung, dient als Bleichmittel und Beize in der Färberei.

Zu letzterem Zwecke dient auch Aluminiumchloratlösung, bereitet durch Umsetzung von Baryum- oder Kaliumchlorat- und Aluminiumsulfatlösung. Das Aluminiumchlorat bildet zerfließliche, 9, bzw. 6 Mol. H^2O enthaltende Kristalle.

Aluminiumsulfat: $Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$.

Molekulargewicht: 666,2 *(661,69 H = 1; 666,64 O = 16)*.

(In 100 Tln., Al: 8,12, S: 14,43, O: 28,80, H^2O: 48,65 oder Al^2O^3: 15,33, SO^3: 36,02, H^2O: 48,65.)

Syn.: *Aluminium sulphuricum, Alumina sulphurica*, schwefelsaure Tonerde, schwefelsaures Aluminium, Tonerdesulfat, konzentrierter Alaun.

Vorkommen Das schwefelsaure Aluminium kommt in der Natur als Haarsalz oder Keramohalit in körnig-kristallinischen oder faserigen Massen in Braunkohlenlagern und in der Nähe von Vulkanen vor.

Darstellung. Das Aluminiumsulfat wird erhalten durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung zur Kristallisation. Bei der Darstellung im großen findet hierzu das aus Kryolith oder aus Bauxit gewonnene Aluminiumhydroxyd Verwendung.

Beträchtliche Mengen von Aluminiumsulfat werden für technische Zwecke auch aus Porzellanton bereitet. Man bedient sich zu diesem Behufe eines möglichst eisen- und kalkfreien Tones, welchen man zunächst in Flammenöfen schwach glüht, um das Aluminiumsilicat aufzuschließen und das etwa vorhandene Eisen zu oxydieren. Der calcinierte Ton wird hierauf fein gemahlen, alsdann mit Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,5 innig gemischt (mit etwa $^2/_5$ seines Gewichts) und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang sich selbst überlassen, wodurch die Hauptmasse des Aluminiumsilicats, unter Abscheidung von Kieselsäure, in Aluminiumsulfat verwandelt wird. Nachdem das Gemisch schließlich noch einige Stunden zur Beendigung des Zerlegungsprozesses gelinde erwärmt worden ist, laugt man die Masse aus, trennt die Lösung von der ausgeschiedenen Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Tone durch Filterpressen oder durch Absetzenlassen, neutralisiert die noch vorhandene freie Schwefelsäure durch Aluminiumhydroxyd, entfernt nötigenfalls die kleinen Mengen von gelöstem Eisen durch Zusatz von etwas Bleisuperoxyd als $PbO^2 . Fe^2O^3$ und dampft die klare Lauge dann so weit ein, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten erstarrt. Die heiße, flüssige Masse wird schließlich in Bleiformen zu Tafeln ausgegossen und letztere nach dem Erkalten in viereckige Stücke zerschnitten.

Eigenschaften. Das kristallisierte Aluminiumsulfat bildet dünne, weiße, perlmutterglänzende Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung besitzt saure Reaktion und einen herben, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt das Aluminiumsulfat zunächst in seinem Kristallwasser, schließlich bleibt wasserfreies Salz als eine poröse Masse zurück, die sich in Wasser

nur langsam wieder löst. Bei Rotglut zersetzt sich das Aluminiumsulfat, indem Schwefelsäureanhydrid entweicht und Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Digeriert man eine wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit Aluminiumhydroxyd, so entstehen basische Salze, welche in Wasser unlöslich sind. Ähnliche Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats längere Zeit kocht oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt. Aus Basisch-Aluminiumsulfat bestehen auch einige in der Natur vorkommende Mineralien, z. B. Aluminit: $(AlO)^2SO^4 + 9\,H^2O = Al^2O^3 \,.\, SO^3 + 9\,H^2O$, Felsöbanyit: $2\,Al^2O^3 \,.\, SO^3 + 10\,H^2O$ usw.

Das reine Aluminiumsulfat dient zur Darstellung des *Liquor Aluminii acetici*, sowie in Gestalt einer konzentrierten wässerigen Lösung in der analytischen Chemie als Reagens auf Kaliumsalze. Die Kaliumsalze werden hierdurch als ein kristallinischer Niederschlag in Gestalt von Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$, der in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist, abgeschieden. Eine bei weitem ausgedehntere Verwendung findet das rohe Aluminiumsulfat unter dem Namen „konzentrierter Alaun" als Beize in der Färberei, zum Leimen des Papiers, sowie zum Klären von Abwässern.

Spezifisches Gewicht der Aluminiumsulfatlösung bei 15° nach Gerlach:

Proz. $[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O]$

Proz.	5	10	15	20	30	40	50
Spezif. Gew. . .	1,025	1,0535	1,082	1,1105	1,171	1,2355	1,305

Prüfung. Das reine Präparat bilde weiße, glänzende Blättchen oder weiße, kristallinische Stücke, welche in 2 Tln. kalten Wassers klar löslich sind. Die so erzielte wässerige Lösung werde nach der Verdünnung mit Wasser auf Kalium-, Natrium- und Magnesiumverbindungen in der unter Aluminiumhydroxyd angegebenen Weise geprüft. Ferrocyankalium veranlasse in der wässerigen, 1 : 20 bereiteten Lösung keine Blaufärbung: Eisen; ebensowenig verursache Schwefelwasserstoff eine Veränderung und Silbernitratlösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, eine Trübung: Chlorverbindungen. Bei der Prüfung des technischen Aluminiumsulfats, welches durchschnittlich 50 Proz. wasserfreies Salz enthält, ist für gewisse Zwecke ein besonderer Wert auf die Abwesenheit des Eisens (über die Prüfung darauf s. oben) und die Abwesenheit der freien Schwefelsäure zu legen.

Um den Nachweis der freien Säure zu führen, prüfe man die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit einem Streifen ungeleimten Papiers, welcher mit kieselsäurereichem Ultramarin (s. dort) blaßblau gefärbt ist. Bei Anwesenheit von freier Säure tritt Entfärbung des Ultramarins ein.

Nach C. Giesecke läßt sich der Nachweis der freien Schwefelsäure im Aluminiumsulfat auch in folgender Weise führen: Zu einer verdünnten, aus 1 g bereiteten Lösung des zu prüfenden Sulfats (1 : 10) setze man einige Tropfen Blauholztinktur, welche durch Abkochen von 1 Tl. Blauholz (*Lignum campechianum*) mit 1 Tl. Wasser und Hinzufügen von $^1/_{10}$ Volum Alkohol bereitet ist. Ist das angewendete Salz neutral, so tritt eine tief violettrote Färbung ein, enthält dasselbe dagegen freie Säure, so färbt sich das Gemisch entweder sofort oder nach zwei bis drei Minuten nur schwach bräunlichgelb.

Um die Farbennuance sicherer zu erkennen, kann man dieselbe mit der Farbe einer Lösung von 1 g säurefreien Alauns in 10 ccm Wasser, welche mit derselben Menge Blauholztinktur wie die Aluminiumsulfatlösung versetzt ist, vergleichen.

Auf diese Weise sind 0,2 Proz. freie Säure noch mit Sicherheit zu erkennen.

Nach der *Pharm. germ.. Ed. IV*, soll die wässerige Aluminiumsulfatlösung (1 : 10) auf Zusatz eines gleichen Volumens $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung innerhalb von fünf Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Vorhandene freie Schwefelsäure würde zersetzend auf Natriumthiosulfat einwirken (Schwefelabscheidung, s. S. 594).

Arsen. Ein Gemisch aus 1 g des zuvor bei 100° getrockneten Aluminiumsulfats und 3 ccm Bettendorffschen Reagens (s. S. 515) zeige nach Verlauf einer Stunde keine dunklere Färbung.

Ist das Aluminiumsulfat frei von freier Schwefelsäure, so kann der Gehalt desselben an $[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O]$ alkalimetrisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löse man etwa 1 g des Präparats (genau gewogen) in 10 g Wasser, füge die wässerige Lösung von 1,2 g Chlorbaryum zu und titriere, nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung, mit Normal-, bzw. $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Blaß-Rosafärbung:

$$[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O] + 3[BaCl^2 + 2H^2O] = 2AlCl^3 + 3BaSO^4 + 24H^2O$$
$$(666,2) \qquad (733,2) \qquad (267,2)$$

$$2AlCl^3 + 6KOH = 2Al(OH)^3 + 6KCl.$$
$$(267,2) \qquad (336,6)$$

Nach vorstehenden Gleichungen entsprechen:

	336,6 Tle. KOH	:	267,2 Tln. $AlCl^3$	:	666,2 Tln. $[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O]$
oder	56,1 g „	:	44,53 g „	:	111,03 g „
„	1000 ccm Normal-Kalilauge	=	56,1 g KOH	:	111,03 g „
	1 „ „	=	0,0561 g „	:	0,11103 g „
	1 „ $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge			=	0,011103 g „

1 ccm Normal-Kalilauge (= 0,0561 g KOH) entspricht somit unter obigen Bedingungen 0,11103 g Aluminiumsulfat $[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O]$. Der Zusatz von Chlorbaryum ist vor der Titration erforderlich, um zuvor Aluminiumchlorid: $AlCl^3$, zu bilden, welches unter obigen Bedingungen nicht, wie das Aluminiumsulfat, zur Bildung basischer Salze Veranlassung gibt.

Angenommen, 1 g käuflichen Aluminiumsulfats habe unter obigen Bedingungen 8,7 ccm Normal-Kalilauge zur Titration verbraucht, so enthielte dasselbe 8,7 × 0,11103 = 0,9659 g $[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O]$ oder 96,59 Proz.

Enthält das Aluminiumsulfat freie Schwefelsäure, so ist vor Ausführung obiger Titration zunächst der Gehalt hieran zu bestimmen. Zu diesem Zwecke reibe man etwa 5 g (genau gewogen) mit absolutem Alkohol zu einer vollständig gleichmäßigen Masse an, bringe dieselbe in einen 50 ccm-Kolben, spüle mit absolutem Alkohol nach und fülle damit die Mischung zur Marke auf. Nach dem Umschütteln und darauf folgenden Absetzen messe man 25 ccm von der vollständig klaren Flüssigkeit mit einer Pipette ab, bringe diese Menge in ein Becherglas, verdünne mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und titriere mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (Phenolphtaleïnlösung als Indikator) bis zur bleibenden Blaßrosafärbung. Der angewendete absolute Alkohol ist zuvor unter den gleichen Bedingungen auf seine Neutralität zu prüfen. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge sind zunächst auf freie Schwefelsäure (1 ccm = 0,0049 g H^2SO^4) und letztere dann auf Aluminiumsulfat zu berechnen (98 g H^2SO^4 = 222,06 g

$Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$). Letztere Menge ist schließlich (auf Prozente ausgerechnet) von den durch die direkte Titration mit Normal-Kalilauge gefundenen Prozenten Aluminiumsulfat abzuziehen, um den wirklichen Gehalt des betreffenden Präparates hieran zu finden.

Angenommen, es seien 4,8 g käuflichen Aluminiumsulfats zur Bestimmung der freien Schwefelsäure nach obiger Angabe angewendet und es haben 25 ccm des Alkoholauszuges 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erfordert. Die Gesamtmenge der 50 ccm betragenden Alkoholmischung (= 4,8 g Aluminiumsulfat) würde somit 2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation gebrauchen, d. h. $2 \times 0,0049 = 0,0098$ g H^2SO^4, bzw. 0,204 Proz. freie H^2SO^4 enthalten:

$$4,8 : 0,0098 = 100 : x; \quad x = 0,204.$$

Diese Menge von H^2SO^4 entspricht 0,47 Proz. $Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$:

$$98 : 222,06 = 0,204 : x; \quad x = 0,47.$$

Es würden mithin 0,47 von den durch direkte Titration gefundenen Prozenten $Al^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$ abzuziehen sein.

Der Wert des Aluminiumsulfats läßt sich auch durch gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an Al^2O^3 (s. S. 924) ermitteln.

Bei allen diesen Bestimmungen dürfte es zweckmäßiger sein, den Gehalt des Aluminiumsulfats auf $Al^2(SO^4)^3$ zu berechnen, da auch Präparate im Handel sind, welche weniger als 18 Mol. H^2O enthalten. 1 ccm Normal-Kalilauge würde dann 0,05703 g $Al^2(SO^4)^3$ entsprechen.

Das Aluminiumsulfat verbindet sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und des Thalliums zu schönen, im regulären Systeme kristallisierenden Doppelsalzen, welche man als Alaune zu bezeichnen pflegt. Die am längsten bekannte und gleichzeitig auch die wichtigste Art dieser Verbindungen ist das Aluminium-Kaliumsulfat oder der Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$, welchen man betrachten kann als eine Vereinigung gleicher Moleküle Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat: $Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24 H^2O$.

Aluminium-Kaliumsulfat: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

Molekulargewicht: 948,4 (*942,04 H = 1; 949,08 O = 16*).

(In 100 Tln., Al: 5,71, K: 8,25, S: 13,51, O: 26,97, H^2O: 45,56 oder Al^2O^3: 10,77, K^2O: 9,93, SO^3: 33,74, H^2O: 45,56.)

Syn.: *Alumen, Alumen crudum*, Alaun, Kaliumalaun, Kalialaun, gewöhnlicher Alaun, schwefelsaures Aluminium-Kalium.

Geschichtliches. Der Alaun fand schon im Altertum in dem Zustande größerer oder geringerer Reinheit in der Färberei und in der Gerberei Verwendung. Das Material, welches zu derartigen Zwecken als Alumen oder als *στυπτηρία* zur Anwendung gelangte, bestand aus Alaunstein und dessen Verwitterungsprodukten, die in Kleinasien, auf den Liparischen Inseln usw. gesammelt wurden. Eine eingehendere Kenntnis des Alauns besaß erst Geber im 8. Jahrh., welcher lehrte, das rohe Material durch Umkristallisation zu reinigen und den dabei gewonnenen kristallisierten Alaun durch Erhitzen zu entwässern, zu brennen. Geber und nach ihm die meisten der älteren Chemiker bezeichneten den Alaun nach seiner Herkunft als *Alumen de rocca*, woraus allmählich der französische Ausdruck „*Alun de roche*" entstanden ist. Über die chemische Natur des Alauns befand man sich bis in

die Mitte des 18. Jahrh. im unklaren, indem erst im Jahre 1754 von Marggraf der Nachweis geführt wurde, daß die im Alaun enthaltene Erde verschieden von der Kalkerde, identisch jedoch mit der des Tones sei. Gleichzeitig machte Marggraf die Beobachtung, daß die Auflösung von Tonerde allein keinen Alaun liefere, sondern daß zu dessen Bildung noch ein Zusatz von Pottasche erforderlich sei, eine Ansicht, welche später (1787) durch Chaptal und Vauquelin eingehender bewiesen wurde.

Vorkommen. Der Alaun kommt nur in geringer Menge fertig gebildet in der Natur vor, und zwar als das Produkt der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid (meist durch vulkanische Tätigkeit gebildet), und Schwefelsäure auf Gesteine, welche Aluminium und Kalium enthalten. So findet sich der Alaun hauptsächlich in vulkanischen Gegenden als Auswitterung mancher Lavasorten, ferner auf Brandfeldern des Braun- und Steinkohlengebirges, sowie als Auswitterung auf Alaunschiefer.

In größerer Menge als der Alaun selbst findet sich in vulkanischen Gegenden ein basischer Alaun in Gestalt von Alaunstein oder Alunit: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 4Al(OH)^3$.

Darstellung. Die Gewinnungsweise des Alauns ist je nach dem Material, welches dazu Verwendung findet, eine sehr verschiedene.

a) Aus natürlich vorkommendem Alaun. Die Menge von Alaun, welche durch einfaches Auslaugen des natürlich vorkommenden Materials in Neapel (besonders in Puzzuoli und in der Solfatara) und in Sizilien gewonnen wird, ist nur eine verhältnismäßig geringe. Derartiger Alaun wird als „neapolitanischer Alaun" in den Handel gebracht.

b) Aus Alaunstein und Alaunfels. Der Alaunstein oder Alunit, welcher gemengt mit Quarz den Hauptbestandteil des Alaunfels bildet, verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid und Wasserdampf auf Trachyt oder Lava. Die Hauptvorkommnisse des Alaunfels sind: Tolfa bei Civita-Vecchia, Montioni in Toskana, Tokay in Ungarn, Milo, Nipoligo im griechischen Archipel und der Mont d'Or in der Auvergne.

Um aus dem Alaunstein Alaun darzustellen, erhitzt man denselben einige Stunden lang auf etwa 500°, um ihn auf diese Weise in normalen Alaun, Aluminiumoxyd und Wasser zu zerlegen:

$$\underset{\text{Alaunstein}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 4Al(OH)^3]} = \underset{\text{Alaun}}{Al^2K^2(SO^4)^4} + \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2Al^2O^3} + \underset{\text{Wasser.}}{6H^2O}$$

Eine zu starke Erhitzung ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Alauns zu vermeiden. Den gerösteten Alaunstein befeuchtet man mit Wasser und läßt ihn alsdann an der Luft so lange liegen, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Letzteres wird hierauf mit Wasser extrahiert, die erzielte Lösung durch Absetzenlassen geklärt und schließlich zur Kristallisation eingedampft.

Der auf diese Weise gewonnene Alaun kommt zum Teil unter der Bezeichnung „römischer oder cubischer Alaun" in den Handel. Letztere Bezeichnung rührt von der würfelförmigen Gestalt her, welche die zuerst anschießenden Kristalle des römischen Alauns, infolge eines geringen Gehalts an Aluminiumhydroxyd, häufig besitzen. Bisweilen besitzt diese Handelssorte des Alauns auch eine schwach rötliche, von fein verteiltem Eisenoxyd herrührende Färbung.

c) **Aus Alaunerde und Alaunschiefer.** Sehr beträchtliche Mengen des im Handel befindlichen Alauns werden noch immer aus sogenanntem Alaunerz, d. h. aus Alaunerde und Alaunschiefer bereitet.

Als **Alaunerde** bezeichnet man eine erdige, zerreibliche, tonige Braunkohle oder einen kohlehaltigen Ton, welcher Schwefelkies und zuweilen auch Schwefel in feiner Verteilung enthält. Der **Alaunschiefer** enthält annähernd die gleichen Bestandteile wie die Alaunerde, nur bildet derselbe ein mehr oder minder festes, schieferartiges Gestein. Beide Materialien enthalten **kein Aluminiumsulfat** fertig gebildet, sondern dasselbe wird erst bei der Verarbeitung erzeugt. Zu diesem Behufe läßt man die **Alaunerde** zunächst längere Zeit in lockeren Haufen an der Luft liegen. Hierbei findet unter lebhafter Wärmeentwickelung, die sich unter Umständen bis zum Erglühen der Masse steigern kann, allmählich eine Oxydation des vorhandenen, fein verteilten Schwefelkieses zu Eisenoxydulsulfat und freier Schwefelsäure statt:

$$\underset{\text{Schwefelkies}}{FeS^2} + 7\,O + H^2O = \underset{\text{Eisenoxydulsulfat}}{FeSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H^2SO^4}$$

Die Menge der gebildeten freien Schwefelsäure wird bei längerem Liegen der Masse noch vermehrt, indem ein Teil des Eisenoxydulsulfats eine weitere Oxydation, unter Bildung von Basisch-Eisenoxydsulfat und freier Schwefelsäure, erleidet:

$$\underset{\text{Eisenoxydulsulfat}}{4\,FeSO^4} + 2\,O + 4\,H^2O = \underset{\text{Basisch-Eisenoxydsulfat}}{[Fe^2(SO^4)^3 + 2\,Fe(OH)^3]} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H^2SO^4}$$

Die auf die eine oder auf die andere Weise erzeugte freie Schwefelsäure wirkt auf das gleichzeitig vorhandene, durch die erzeugte Wärme aufgelockerte kieselsaure Aluminium, den Ton, ein, und zwar unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von Aluminiumsulfat. Um eine Zersetzung des letzteren zu verhüten, ist die bei der Verwitterung der Alaunerde auftretende Wärme durch bisweiliges Anfeuchten der Masse zu mäßigen.

Der zur Alaundarstellung verwendete **Alaunschiefer** wird gewöhnlich erst geröstet, d. h. bei Luftzutritt vorsichtig erhitzt, und alsdann noch längere Zeit, mit Wasser befeuchtet, an der Luft liegen gelassen. In diesem Falle bildet sich durch die Einwirkung der Wärme aus dem Schwefelkies, welcher in feiner Verteilung in dem Alaunschiefer enthalten, zunächst Schwefligsäureanhydrid, Einfach-Schwefeleisen und Eisenoxydulsulfat:

$$\underset{\text{Schwefelkies}}{2\,FeS^2} + 8\,O = 2\,SO^2 + \underset{\text{Einfach-Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Eisenoxydulsulfat.}}{FeSO^4}$$

Das Schwefligsäureanhydrid wirkt alsdann im Verein mit Sauerstoff auf das kieselsaure Aluminium, den Ton, unter Bildung von Aluminiumsulfat ein, während das direkt oder indirekt (durch weitere Oxydation des FeS) erzeugte Eisenoxydulsulfat teilweise eine Umwandlung in Basisch-Eisenoxydsulfat und freie Schwefelsäure erleidet, welche neue Mengen von Aluminiumsulfat bildet.

Je nach der Beschaffenheit des zur Alaundarstellung verwendeten Materials und je nach den in der Natur gegebenen Bedingungen findet bald das eine, bald das andere im vorstehenden erörterte Verfahren, bald auch beide nacheinander zur Bildung von Aluminiumsulfat Anwendung. Das Produkt der Verwitterung sowohl, als auch das der Röstung enthält schließlich ein Gemisch aus löslichem Aluminiumsulfat, Eisenoxydulsulfat und unlöslichem Basisch-Eisenoxydsulfat. Wird die Masse alsdann mit Wasser ausgelaugt, so gehen erstere beiden Verbindungen in Lösung, wogegen die letztere nahezu vollständig ungelöst bleibt. Aus der geklärten Lauge wird hierauf

das Eisenoxydulsulfat durch wiederholtes Eindampfen (meist unter Zusatz von Eisenstücken, um das Ferrisulfat zu Ferrosulfat zu reduzieren) und Auskristallisierenlassen möglichst entfernt und schließlich dann der restierenden, konzentrierten Aluminiumsulfatlösung eine entsprechende Menge Kaliumsulfat zugefügt. Läßt man die Lauge unter zeitweiligem Umrühren hierauf erkalten, so scheidet sich der Alaun in sehr kleinen Kristallen, als sogenanntes Alaunmehl, ab, welches nach dem Sammeln, Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser leicht durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden kann.

d) Aus Aluminiumsulfat. Behufs Überführung von Aluminiumsulfat in Alaun versetzt man die konzentrierte heiße Lösung dieses Salzes mit einer entsprechenden Menge von Kaliumsulfat und läßt die Lauge unter Umrühren erkalten. Das auf diese Weise ausgeschiedene kristallinische Alaunmehl findet entweder nach dem Ausschleudern und Trocknen direkte Verwendung, oder man kristallisiert dasselbe aus heißem Wasser um.

Das zu dieser Bereitungsweise erforderliche Aluminiumsulfat pflegt gewöhnlich aus Ton oder aus Kryolith, wie S. 932 erörtert, dargestellt zu werden.

Eigenschaften. Das Aluminium-Kaliumsulfat, der Kaliumalaun, kristallisiert in großen, regulären Oktaedern, an denen jedoch bisweilen auch Würfelflächen ausgebildet sind. Die würfelförmige Kristallform des Alauns tritt besonders auf, wenn sich die Kristalle aus alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur abscheiden, so z. B. bei der Gewinnung des römischen Alauns, oder wenn man eine bei 40° gesättigte Auflösung von gewöhnlichem Alaun mit so viel Kalilauge versetzt, daß noch kein bleibender Niederschlag gebildet wird, und dieselbe dann kristallisieren läßt. Über 40° scheidet sich auch aus derartiger, mit Kaliumhydroxyd versetzter Alaunlösung nur oktaedrischer Alaun aus. Die Zusammensetzung beider Alaunformen ist die gleiche. Das spezifische Gewicht der Alaunkristalle beträgt 1,724. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Kaliumalaun in etwa 7 bis 8 Tln., bei 100° in ungefähr 1/3 Tl. Wasser zu einer Flüssigkeit von saurer Reaktion und von herbem, zusammenziehendem Geschmack.

Nach Poggiale lösen 100 Tle. Wasser:

bei:	0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	3,90	9,52	12,35	15,13	22,01	30,92	44,11	66,65	90,67	134,47	209,31	357,48

Tle. $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O]$.

Spezifisches Gewicht der Alaunlösung bei 17,5° nach Gerlach:

Proz. $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O]$

Proz.	2	4	5	6	8	10	12
Spezif. Gew. . .	1,01	1,0205	1,0258	1,0310	1,0415	1,0523	1,0635

In Alkohol ist der Kaliumalaun unlöslich, ebenso auch in einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat.

Die wässerige Lösung des Kaliumalauns erleidet bei 100° eine teilweise Zersetzung, indem bei längerem Erhitzen basischer Alaun in Flocken ausgeschieden wird. Auch der kristallisierte Kaliumalaun neigt schon bei mäßiger Erwärmung zu einer teilweisen Zerlegung. Wird derselbe z. B. in

geschmolzenen Rohre 7 Stunden lang auf 78° erhitzt, so erleidet das Salz, ›tzdem es nicht schmilzt, bereits eine teilweise Zersetzung, welche sich rch eine starke Trübung bemerkbar macht, wenn die Salzmasse hierauf in dendem Wasserbade geschmolzen wird. Erhitzt man den lufttrockenen aliumalaun im geschmolzenen Rohre längere Zeit auf 100°, so tritt auch er in der geschmolzenen Masse allmählich eine Zersetzung ein, indem e anfänglich klare Schmelze sich durch ausgeschiedenen wasserfreien laun trübt, während der flüssig gebliebene Teil, unter der Einwirkung des ›gespaltenen Kristallwassers, alsdann basischen Alaun abscheidet.

Bei der Aufbewahrung an der Luft zeigt der Kaliumalaun nur ne sehr geringe Veränderung, indem die Oberfläche der Kristalle erst ıch längerer Zeit matt und weiß wird. Wird der Alaun auf 61° hitzt, oder bewahrt man ihn lange Zeit über Schwefelsäure auf, so rliert er allmählich 18 Mol. Kristallwasser (34,2 Proz.), welche beim egen an der Luft langsam wieder aufgenommen werden. Bei 91° ımilzt der Kaliumalaun in seinem Kristallwasser zu einer klaren, -blosen Flüssigkeit, welche bei ruhigem Stehen, bisweilen erst nach ıiger Zeit, wieder erstarrt. Wird das Erhitzen bei 100° längere it in einem trockenen Luftstrome fortgesetzt, so gibt der Alaun nen gesamten Gehalt an Kristallwasser ab. Diese Wasserabgabe llzieht sich schneller unter Aufblähen bei höherer Temperatur; es ›ibt dann eine lockere, poröse Masse, der gebrannte Alaun, rück.

In der Glühhitze erleidet der Alaun eine Zersetzung, indem Schwefelıre, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen, so daß schließh ein Gemisch aus Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat zurückbleibt.

Erwärmt man eine im großen Überschuß befindliche Alaunlösung t etwas Zink in einer Platinschale, so wird neben Zinksulfat ein stallinischer Niederschlag eines basischen Alauns von der Zusammenzung $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 4\,Al(OH)^3 + 3\,H^2O]$ gebildet. Ein derartiger, ı dem Alaunstein nur durch den Kristallwassergehalt sich unter:eidender basischer Alaun findet sich als Loewigit in Schlesien, garn und in Tolfa. Basische Alaune von vielleicht ähnlicher Zuamensetzung entstehen, wenn man Alaunlösung lange Zeit kocht er wenn man Alaunlösung mit Aluminiumhydroxyd erwärmt oder ; einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von Kalige versetzt.

Durch Glühen des entwässerten Alauns mit $^1/_3$ Kienruß wird ein menge aus Aluminiumoxyd und Schwefelkalium gebildet, welches h an der Luft entzündet: Hombergs Pyrophor.

Anwendung. Außer zu arzneilichen Zwecken findet der Alaun e ausgedehnte Verwendung in der Technik, besonders zur Herstelıg von Farben und Farbenlacken, sowie als Beize in der Färberei. e bereits oben (S. 930) erörtert, besitzt das Aluminiumhydroxyd die higkeit, gelöste Farbstoffe in Gestalt von sogenannten Farbenlacken, -bindungen von Aluminiumhydroxyd und Farbstoff, niederzuschlagen.

Eine ähnliche Eigenschaft besitzen auch die Aluminiumsalze, aus denen die Wollen- und Baumwollenfasern Tonerde aufnehmen, wenn sie mit der Lösung derselben imprägniert werden. In letzterer Weise verhält sich z. B. Alaun- und Aluminiumsulfatlösung, sowie noch mehr die Lösung von basischem Alaun und von Aluminiumsalzen schwacher Säuren (Aluminiumacetat). Taucht man daher die zu färbenden Stoffe in die Lösung eines derartigen Tonerdesalzes ein, so nimmt die Faser basisches Tonerdesalz in sich auf und besitzt dann in diesem präparierten, gebeizten Zustande die Fähigkeit, Farbstoffe in Gestalt von unlöslichen Farbenlacken auf sich und in sich niederzuschlagen. Die auf diese Weise bewirkte Färbung wird als eine waschechte bezeichnet, da das Wasser ohne Einfluß auf dieselbe ist. Als Beizmittel findet in der Färberei besonders die Lösung von sogenanntem neutralem, richtiger basischem Alaun Verwendung, da dieselbe leichter als die des gewöhnlichen Alauns Tonerde an die zu beizenden Stoffe abgibt. Zu diesem Behufe versetzt man die Alaunlösung mit so viel Kali- oder Natronlauge, bis der dadurch entstehende Niederschlag eben noch verschwindet. Die auf diese Weise erzielte Lösung reagiert neutral, obschon sie basischen Alaun enthält.

Auch in der Weißgerberei, zur Bereitung des weißgaren Leders, sowie in der Papierfabrikation, zum Leimen des Papiers, findet der Alaun Verwendung. In letzterem Falle verwendet man an Stelle des tierischen Leimes harzsaures Alkali (Harzseife), welches mit dem Alaun harzsaure Tonerde, die die Papierfasern zusammenklebt, liefert. Vielfach wird in der Technik der Alaun durch das aluminiumreichere Aluminiumsulfat ersetzt.

Prüfung. Der Kaliumalaun bilde vollkommen farblose, mehr oder minder durchsichtige Kristalle, welche sich in etwa 7 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einer Flüssigkeit von saurer Reaktion klar auflösen. Die derartig bereitete wässerige Alaunlösung erleide durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung: Metalle. Ferrocyankaliumlösung bewirke in der 1 : 20 verdünnten Lösung keine, oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr blasse bläuliche Färbung; ebenso verursache der Zusatz von Rhodankaliumlösung nicht sofort eine blasse Rosafärbung: Eisen.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des zu prüfenden Alauns Natronlauge, so löse sich der zunächst entstehende Niederschlag in einem Überschuß des Fällungsmittels vollkommen wieder auf: Calcium- und Magnesiumverbindungen. Beim Erwärmen einer derartig bereiteten alkalischen Lösung mache sich kein Ammoniakgeruch bemerkbar: Ammoniumalaun —, auch veranlasse ein Zusatz von Schwefelammonium nur eine sehr schwach grünliche, von einer Spur Eisen herrührende Färbung, dagegen keine Trübung oder Fällung: Zink.

Nachweis von Alaun im Wein, im Mehl und im Brot.

a) Im Wein. Einesteils um die Farbe des Rotweins lebhafter zu machen, anderenteils um die Haltbarkeit desselben zu erhöhen, soll demselben zuweilen etwas Alaun zugesetzt werden. Um den Nachweis der Tonerde in derartigen Weinen zu führen, dampfe man 200 bis 250 ccm davon

r gut glasierten Porzellanschale zur Trockne ein, koche den Verngsrückstand mit etwas konzentrierter Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), organische Substanz zu zerstören, neutralisiere die Flüssigkeit mit ı Kaliumcarbonat und verdampfe zur Trockne. Die trockene Masse ıan alsdann in kleinen Portionen in einen zum schwachen Glühen er- Silbertiegel oder dünnwandigen Eisentiegel ein und erhitze bis zum Schmelzen. Die nach dem Erkalten vollständig weiße oder blaßgrünısse (bedingt durch eine Spur Mangan) weiche man hierauf mit so viel efreier Natronlauge (*e natrio paratum*) auf, daß die Mischung stark ıche Reaktion besitzt. Nach der Filtration der mit etwas Wasser ıten alkalischen Flüssigkeit befindet sich die etwa vorhanden gewesene ı in dem alkalischen Filtrat und kann in demselben nachgewiesen Zu diesem Behufe mache man die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach füge alsdann Ammoniakflüssigkeit in sehr geringem Überschuß zu lle die Mischung einige Zeit beiseite. Die Anwesenheit von Tonerde ıich dann durch die allmähliche Abscheidung voluminöser, mehr oder gallertartiger Flocken von Aluminiumhydroxyd, bzw. Aluminiumıt (durch die Phosphorsäure des Weines gebildet), bemerkbar.

Im Mehl oder im Brot. Ein Zusatz von etwas Alaun zum Brotıll ein lockeres Gebäck erzeugen, namentlich wenn das verwendete ıehr oder minder verdorben war. Um einen derartigen Zusatz, auf eits eine verhältnismäßig starke Schwefelsäurereaktion des mit salzltigem Wasser bereiteten Auszuges hinweisen würde, zu erkennen, e man in folgender Weise:

50 bis 100 g des zu prüfenden Mehles oder Brotes, letzteres in gut ertem Zustande, werden mit einer genügenden Menge konzentrierter säure (1,4 spezif. Gew.) in einem Kolben erhitzt, bis die organische z nahezu vollständig zerstört, mithin eine ziemlich klare Lösung len ist. Die Flüssigkeit werde hierauf nach dem Verdünnen mit filtriert und in einer gut glasierten Porzellanschale auf ein kleines eingedampft. Die so erzielte Flüssigkeit werde alsdann mit Kaliumıt neutralisiert, mit etwas Salpeter zur Trockne verdampft, der Rückwie oben erörtert ist, verpufft und auf Aluminium geprüft.

Das zu prüfende Mehl oder Brot werde mit etwas Wasser durchfeuchtet s Gemisch mit etwas frisch bereiteter alkoholischer Campechenholz- (aus 1 Tl. *Lignum campechianum* und 50 Tln. Alkohol bereitet) ver- Reines Mehl und normales Brot färben sich hierdurch nach dem Umn nur strohgelb, dagegen bei Anwesenheit von Alaun mehr oder rotviolett. Um die eintretende Färbung besser beurteilen zu können, he man dieselbe mit der, welche reines Mehl oder normales Brot en gleichen Bedingungen liefert.

Gebrannter Kaliumalaun.

rn.: *Alumen ustum, Alumen calcinatum,* entwässerter Alaun.

arstellung. Kristallisierter Kaliumalaun werde zu einem groben zerrieben, damit ein irdener Topf etwa 1/4 angefüllt und dann letzterer m Windofen zwischen mäßigem Kohlenfeuer so lange erhitzt, bis ıalt in eine lockere, poröse Masse verwandelt ist. Anfänglich schmilzt un in seinem Kristallwasser zu einem dünnflüssigen Liquidum, welches Maße, wie das Kristallwasser entweicht, zähflüssiger wird, bis sich ckstand schließlich zu einer voluminösen Masse aufbläht. Sobald das des entwässerten Alauns nicht mehr zunimmt, die Masse also in dem

irdenen Topfe nicht mehr sich ausdehnt, nehme man den Topf heraus und lasse den Inhalt bedeckt erkalten. Das Erhitzen des Alauns darf behufs seiner Entwässerung kein zu starkes sein, da anderenfalls derselbe unter Abgabe von Schwefelsäure eine Zersetzung in basischen Alaun erleidet. Eine Temperatur von 250 bis 300° ist zur vollständigen Entwässerung ausreichend.

Da Ammoniumalaun zur Darstellung von gebranntem Alaun wegen der leicht eintretenden Verflüchtigung des in demselben enthaltenen Ammoniumsulfats nicht geeignet ist, so werde der verwendete Alaun zuvor auf die Abwesenheit von Ammoniumalaun (s. oben S. 940) geprüft.

Die *Pharm. germ., Ed. II*, ließ den gebrannten Alaun in folgender Weise bereiten: 100 Tle. gepulverten Kaliumalauns werden in dünner Schicht zunächst so lange bei 50° C erhitzt, bis sie etwa 30 Tle. an Gewicht verloren haben, und dann in einer Porzellanschale im Sandbade unter beständigem Rühren noch so lange bei einer 160° C nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis der Rückstand nur 55 Tle. dem Gewicht nach beträgt.

Der gebrannte Alaun werde in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Derselbe bilde eine weiße, poröse, leicht zerreibliche Masse von saurer Reaktion, welche in Wasser (1:20) zwar langsam, jedoch nahezu vollständig löslich ist. Die Anwesenheit einer beträchtlicheren, infolge zu starker Erhitzung gebildeten Menge basischen Alauns würde sich durch das Fehlen der sauren Reaktion und die unvollständige Löslichkeit in Wasser kennzeichnen. Beim Erhitzen auf etwa 200° (3 cm hohe Flamme, 3 cm vom Boden des Porzellantiegels entfernt) verliere der gebrannte Alaun nur wenige Prozente an Gewicht (nach der *Pharmac. germ., Ed. IV*, nicht mehr als 10 Proz.).

Wie bereits oben erwähnt, besitzt das Aluminiumsulfat die Fähigkeit, sich nicht allein mit dem Kaliumsulfat zu einer Doppelverbindung, dem Kaliumalaun, zu vereinigen, sondern auch mit den Sulfaten der übrigen Alkalimetalle, des Ammoniums, des Silbers und des Thalliums, entsprechende Verbindungen zu liefern. Vermischt man daher die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit der äquivalenten Menge einer Lösung von Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Silber-, Thalliumsulfat, so resultieren Verbindungen von gleicher Kristallform und von analoger Zusammensetzung wie die des Kaliumalauns, welche mit den Namen Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Silber-, Thalliumalaun bezeichnet werden:

Natriumalaun: $Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Na^2SO^4 + 24H^2O$,
Rubidiumalaun: $Al^2Rb^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Rb^2SO^4 + 24H^2O$,
Cäsiumalaun: $Al^2Cs^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Cs^2SO^4 + 24H^2O$,
Ammoniumalaun: $Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4 + 24H^2O$,
Silberalaun: $Al^2Ag^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Ag^2SO^4 + 24H^2O$,
Thalliumalaun: $Al^2Tl^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Tl^2SO^4 + 24H^2O$.

Von diesen Verbindungen ist der Natriumalaun in Wasser sehr leicht löslich, der Rubidium- und der Cäsiumalaun dagegen schwer löslich, eine Eigenschaft, welche zur Trennung dieser beiden Metalle voneinander und vom Kalium benutzt wird. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° C 13,5 Tle. Kaliumalaun, 2,27 Tle. Rubidiumalaun, 0,619 Tle. Cäsiumalaun. Ein Lithiumalaun ist bisher nicht bekannt.



Nach J. Locke schmilzt Kaliumalaun bei 91°, Natriumalaun bei 63°, Ammoniumalaun bei 95°, Rubidiumalaun bei 109°, Cäsiumalaun bei 122°, Thalliumalaun bei 91°.

In dem Kaliumalaun kann jedoch nicht allein das Kalium durch andere einwertige Elemente ersetzt werden, sondern es kann auch eine Substitution des Aluminiums durch die übrigen Elemente der Eisengruppe, das Eisen, das Mangan, das Chrom, stattfinden, ohne daß dadurch eine Änderung der Kristallform oder des gesamten Charakters der Verbindung herbeigeführt würde. Die auf diese Weise entstehenden Alaune werden als Eisen-, Mangan-, Chromalaun bezeichnet (siehe unter Eisen, Mangan und Chrom). Die Zusammensetzung dieser substituierten Kaliumalaune ist folgende:

Eisenalaun: $Fe^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$,
Manganalaun: $Mn^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Mn^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$,
Chromalaun: $Cr^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ oder $Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24H^2O$.

Das Aluminium: Al^2, kann in einigen Alaunen auch durch Gallium: Ga^2, Indium: In^2, Vanadin: V^2, Kobalt: Co^2, Iridium: Ir^2, und Rhodium: Rh^2, ersetzt werden. Die Eisen-, Mangan-, Chrom-, Vanadin-, Kobalt-, Iridium- und Rhodiumalaune zeigen, zum Unterschied von den Indium-, Gallium- und Aluminiumalaunen, welche sämtlich farblos sind, eine mehr oder minder intensive Färbung. Auch in dieser letzteren Art von Alaunen kann das Kalium, ebenso wie in dem gewöhnlichen Alaun, durch andere einwertige Metalle und durch Ammonium ersetzt werden.

Aluminium-Ammoniumsulfat: $Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24H^2O$.
Molekulargewicht: 906,2.
(In 100 Tln., Al: 5,98, NH^4: 3,97, S: 14,13, O: 28,25, H^2O: 47,67 oder Al^2O^3: 11,28, $(NH^4)^2O$: 5,74, SO^3: 35,31, H^2O: 47,67.)
Syn.: *Alumen ammoniatum*, Ammoniumalaun, Ammoniakalaun, schwefelsaures Aluminium-Ammonium.

Der Ammoniumalaun ist dem Kaliumalaun, an dessen Stelle er in der Technik bisweilen zur Anwendung gelangt, außerordentlich ähnlich. Auch die Bereitungsweise dieser Verbindung entspricht vollständig der des Kaliumalauns, indem man Aluminiumsulfatlösung mit äquivalenten Mengen von Ammoniumsulfat zusammenbringt.

Besonders in England wurden zeitweilig große Mengen Ammoniumalauns nach einem von P. Spence angegebenen Verfahren bereitet. Nach letzterer Darstellungsmethode werden die gerösteten Alaunerze mit Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,35 in bedeckten Gefäßen auf 110° erhitzt und während dieses Erhitzens Wasserdämpfe und Ammoniak, welches aus Gaswässern entwickelt wird, in die heiße Mischung eingeleitet. Das Ammoniak verwandelt sich hierbei in Ammoniumsulfat, welches sich mit dem gebildeten Aluminiumsulfat zu Ammoniumalaun verbindet. Nachdem die auf diese Weise erzielte Lösung eine genügende Konzentration erlangt hat, läßt man dieselbe absetzen und hierauf unter zeitweiligem Umrühren kristallisieren.

Der Ammoniumalaun ist in seinem Äußeren von dem Kaliumalaun nicht zu unterscheiden. Auch die Löslichkeit in Wasser ist annähernd die

gleiche. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 13,6 Tle., bei 100° 422 Tle. Ammoniumalaun zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit auf.

Beim Erhitzen schmilzt der Ammoniumalaun bei 95° zunächst in seinem Kristallwasser und gibt dies nach und nach unter Aufblähen der Schmelze ab. Bei höherer Temperatur entweicht das Ammoniumsulfat und erleidet auch das Aluminiumsulfat eine Zersetzung, so daß nach längerem Glühen schließlich nur Aluminiumoxyd als Rückstand verbleibt.

Das Aluminium-Natriumsulfat: $Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24H^2O$, bildet leicht lösliche, leicht verwitternde Oktaëder.

Das Aluminiumnitrat: $Al(NO^3)^3$, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure oder durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat und Bleinitrat als ein zerfließliches, leicht zersetzbares Salz entsteht, findet eine Anwendung als Beize in der Färberei.

Aluminiumphosphat: $AlPO^4 + 4H^2O$, findet sich in der Natur als Gibbsit. Künstlich wird es als ein weißer, gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit Natriumphosphatlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei mäßiger Wärme enthält dieses Phosphat 3 bis 4 Mol. H^2O.

Außer dem neutralen Aluminiumphosphat finden sich in der Natur noch verschiedene basische Salze, z. B. Wawellit: $2AlPO^4 + Al(OH)^3 + 4,5H^2O$, Peganit: $2Al^2O^3 . P^2O^5 + 6H^2O$, Kalait: $2Al^2O^3 . P^2O^5 + 5H^2O$ usw. Letzteres Mineral bildet als Türkis einen geschätzten Edelstein, wenn es durch Kupferoxyd blau oder grün gefärbt ist.

Aluminiumborat entsteht als ein weißer, voluminöser Niederschlag beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von Aluminiumsulfat oder Alaun (1 Mol.) und Borax (3 Mol.). Die Zusammensetzung des Aluminiumborats ist, je nach der Dauer des Auswaschens, eine wechselnde, da hierbei eine Abgabe von Borsäure stattfindet. Ein in Nadeln kristallisierendes Aluminiumborat: $3Al^2O^3 . B^2O^3$, soll beim Zusammenschmelzen von Borax mit Aluminiumhydroxyd resultieren (Ebelmen).

Aluminiumcarbonat ist nicht bekannt. Bei der Fällung der Aluminiumsalze mit Alkalicarbonatlösung entsteht Aluminiumhydroxyd.

Aluminiumsilicate.

Im wasserfreien Zustande ist das Vorkommen des Aluminiumsilicats nur ein beschränktes, um so beträchtlicher sind jedoch die Mengen von wasserhaltigem Aluminiumsilicat, welche sich in größerer oder in geringerer Reinheit in der Natur finden.

Aus wasserfreiem Aluminiumsilicat besteht der Cyanit oder Disthen: $Al^2SiO^5 = Al^2O^3, SiO^2$, der Andalusit, der Sillimanit, beide von der Zusammensetzung des Cyanits, der Xenolit: $Al^4Si^3O^{12} = 2Al^2O^3, 3SiO^2$, der Topas: $5(Al^2O^3, SiO^2) + Al^2SiF^{10}$ usw. Künstlich wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $Al^2(SiO^3)^3$ in Gestalt eines weißen, voluminösen, Wasser enthaltenden Niederschlages erhalten beim Zusammenbringen einer überschüssigen Lösung von Aluminiumsulfat mit neutralem Natriumsilicat.

Von größerem praktischen Interesse als die wasserfreien Aluminiumsilicate sind die wasserhaltigen Verbindungen, die den wesentlichen Bestandteil eines Materials bilden, welches man mit dem Kollektivnamen „Ton“ zu bezeichnen pflegt. Unter letzterem Namen faßt man eine Reihe erdiger, feuerfester, in der Natur in großer Menge vorkommender Substanzen

zusammen, welche die Eigenschaft haben, mit Wasser eine bildsame (plastische) Masse zu liefern, die sich zur Herstellung von irdenen Geschirren eignet. Der Hauptbestandteil des Tons ist, wie bereits erwähnt, wasserhaltiges Aluminiumsilicat.

Der Ton ist kein primäres Gebilde, sondern das Produkt der Zersetzung verschiedener Gesteine, welche Aluminiumsilicat als wesentlichen Bestandteil enthielten, namentlich des Kalifeldspats. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der Kalifeldspat, ein Aluminium-Kaliumsilicat: $AlKSi^3O^8$, unter dem Einfluß von Wasser und Kohlensäureanhydrid zunächst in Kaliumsilicat und in Aluminiumsilicat gespalten wurde. Das in Wasser lösliche Kaliumsilicat ist alsdann im Laufe der Zeit zum Teil ausgewaschen und so zur Hauptkaliquelle der Ackererde geworden, zum Teil hat es eine weitere Zersetzung durch Kohlensäureanhydrid erlitten, indem Kaliumcarbonat gebildet und Kieselsäure, die sich dem zurückbleibenden Aluminiumsilicat beimengte, abgeschieden wurde. Das auf diese Weise durch Verwitterung des Kalifeldspats gebildete wasserhaltige Aluminiumsilicat macht somit die Grundsubstanz des Tons aus. Der am Orte seiner Entstehung noch lagernde, mit Trümmern des unzersetzten Ursprungsgesteins gemischte Ton wird als Ton von primärer Lagerstätte, oder als Kaolin- oder Porzellanerde bezeichnet. Die Zusammensetzung des reinen Kaolins entspricht nach Rammelsberg der Formel $Al^2Si^2O^7 + 2H^2O = Al^2O^3 . 2SiO^2 + 2H^2O$, nach Malaguti der Formel: $Al^4Si^3O^{12} + 4H^2O = 2Al^2O^3 . 3SiO^2 + 4H^2O$.

Der Kaolin bildet im fein verteilten, geschlämmten Zustande das Hauptmaterial zur Darstellung des Porzellans.

Infolge der Leichtigkeit, mit der sich der Ton in Wasser aufschlämmen läßt, ist derselbe häufig im Laufe der Zeit durch Überschwemmungen usw. von dem Orte seiner Entstehung fortgerissen und an anderen Stellen, namentlich auf den jüngeren geschichteten Gesteinsformationen, in größerer oder geringerer Reinheit wieder abgelagert worden. Auf diese Weise sind die Tonlager sekundärer Lagerstätte, die Lager des eigentlichen Tons, welche sich in der Natur in bei weitem größerer Verbreitung und Ausdehnung finden, als die primären Lager des Kaolins und der Porzellanerde, entstanden.

Der Ton ist eine weiße, durch Verunreinigungen bisweilen bläulich, graugrün oder gelb gefärbte, undurchsichtige, leicht zerreibliche, erdige Masse, die sich mehr oder minder fettig anfühlt. Beim Anhauchen entwickelt der Ton einen eigenartigen, charakteristischen Geruch. Wasser zieht der Ton begierig an und verwandelt sich dadurch, zum Unterschied von dem nur sehr wenig plastischen Kaolin, in eine zähe, formbare Masse.

Je nach der Menge und der Natur der Beimengungen, welche der Ton sekundärer Lagerstätte enthält, wird derselbe zu verschiedenen Zwecken verwandt und mit verschiedenen Namen bezeichnet. Nähert sich derartiger Ton in der Farbe und Feuerbeständigkeit dem Kaolin, so bezeichnet man ihn als „feuerfesten Ton, Porzellanton, plastischen Ton, Kapselton, Pfeifenton usw." und verwendet denselben zur Herstellung von feinerem Steinzeug, feiner Fayence usw. Ersteres unterscheidet sich von dem echten Porzellan nach den äußeren Kennzeichen (vgl. S. 949 u. 950) besonders durch die mangelnde durchscheinende Eigenschaft, die nur an den Kanten in geringem Maße hervortritt.

Von geringerer Reinheit als der feuerfeste Ton ist der sogenannte Töpferton, welcher je nach den Quantitäten von Sand und von Calcium- und Eisensilicat, die derselbe beigemengt enthält, bei höherer oder niederer

Temperatur schmilzt. Derselbe dient je nach seiner größeren oder geringeren Reinheit zur Herstellung von gewöhnlicher Fayence, Töpferwaren usw.

Ein Gemenge von Ton und Calciumcarbonat, welches bisweilen auch Sand und andere Beimengungen enthält, führt den Namen Mergel. Als Ziegelton bezeichnet man einen sandhaltigen Ton von graugelber oder gelbroter, von einem Gehalt an Eisenoxyd und Eisensilicat herrührender Farbe, welcher zur Fabrikation von Ziegelsteinen usw. benutzt wird. Bei noch größerem Gehalt von Sand und Eisenoxyd wird derselbe Lehm genannt und zu Lehmsteinen, Wandbekleidungen usw. verwendet.

Mit dem Namen Walkerde wird ein Ton benannt, welcher vermöge seiner Kapillarität die Fähigkeit besitzt, Fett leicht zu absorbieren, wenn er auf Zeuge oder andere Gegenstände aufgestrichen oder aufgepreßt wird.

Der Wert des Tons hängt ab von der Homogenität, der Farbe, der Plastizität, dem Verhalten zum Wasser, dem Verhalten im Feuer usw. Die einfachste Prüfung desselben ist die, daß man einen Probebrand davon ausführt, d. h. Gegenstände, welche der Verwendung des Tons entsprechen, daraus formt und diese in entsprechenden Öfen probeweise brennt.

Die feine Verteilung des Tons wird auf mechanischem Wege ermittelt, indem man die gröberen Teile von den feineren durch Siebe von verschiedener Maschenweite oder durch Schlämmanalyse trennt und sie dann einzeln wägt.

Die chemische Analyse des Tons (einer von etwa 50 kg entnommenen Durchschnittsprobe) wird von dem lufttrockenen, sehr fein gepulverten Material ausgeführt. Sie erstreckt sich auf eine Bestimmung des hygroskopischen Wassers (Trocknen von 1 bis 2 g bei 120° C), des Glühverlustes (durch langes Glühen der bei 120° getrockneten Probe), der Gesamtkieselsäure durch Aufschließen des fein gepulverten, bei 120° getrockneten Tons mit Natrium-Kaliumcarbonat, s. S. 504) und der Oxyde des Aluminiums, Eisens, Calciums und Magnesiums. Letztere Bestimmungen sind nach dem Aufschließen einer besonderen Probe des fein gepulverten, bei 120° getrockneten Tons mit Fluorammonium (s. S. 505) in der auf S. 687 (Prüfung der Kalksteine) erörterten Weise auszuführen.

Zur Bestimmung des nur mechanisch beigemengten Sandes und Feldspats: rationelle Analyse, werden etwa 5 g (genau gewogen) des fein gepulverten und bei 120° getrockneten Tons in einer Platinschale von 250 ccm Inhalt (oder in einer gut glasierten Porzellanschale) mit 50 ccm Wasser übergossen und der Ton darin mit einem Glasstabe gut verteilt. Hierauf fügt man 50 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zu, mischt abermals und setzt dann noch 50 ccm Wasser zu. Hierauf wird das Gemisch (mit aufgelegtem Uhrglas) zum Kochen erhitzt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Schwefelsäure anfängt stark zu verdampfen. Nach dem Erkalten rührt man die Masse mit Wasser an, verdünnt und läßt absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird alsdann durch ein Filter abgegossen, der in der Schale verbliebene Rückstand mit Salzsäure durchfeuchtet, hierauf mit Wasser verdünnt und $^1/_4$ Stunde im Dampfbade erwärmt. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit durch das vorher benutzte Filter abfiltriert und der Rückstand noch so oft in derselben Weise mit Salzsäure und Wasser extrahiert, als sich die Salzsäure noch färbt. Alsdann bringt man das Ungelöste auf dasselbe Filter und wäscht es mit heißem Wasser aus. Um die an Aluminium usw. gebunden gewesene Kieselsäure der ausgewaschenen Masse zu entziehen, spritzt man letztere vom Filter in eine Schale und verdünnt mit Wasser zu 250 ccm. Hierauf fügt man 25 g kristallisiertes Natriumcarbonat zu, erwärmt 1 bis 2 Minuten auf dem Dampf-

bade und setzt dann noch 2,5 g Ätznatron zu. Nach weiterem 1 bis 2 Minuten währendem Erwärmen läßt man absetzen und filtriert die klare Flüssigkeit durch das frühere Filter ab. Diese Behandlung mit der ätznatronhaltigen Sodalösung ist mehrere Male zu wiederholen. Schließlich ist der Rückstand auf das Filter zu bringen und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit noch sorgfältig auszuwaschen. Nach dem Trocknen wird das Ungelöste (Sand und Feldspat) geglüht und gewogen.

Tone, welche Calciumcarbonat enthalten, sind vor der Ausführung obiger Bestimmung durch Ausziehen mit salzsäurehaltigem Wasser davon zu befreien. In diesem Auszuge kann die Menge des Calciums und ev. auch der Schwefelsäure (Gipsgehalt) ermittelt werden.

Eine arzneiliche Verwendung findet zuweilen der Ton als sogenannter Bolus. Der weiße Bolus, *Bolus alba*, besteht aus einem reinen, sandfreien Töpferton, welcher nur sehr kleine Mengen von Calciumcarbonat enthält. Annähernd gleiche Zusammensetzung wie der weiße Bolus hat das sogenannte Steinmark oder die sächsische Wundererde, *Medulla Saxorum*, *Terra miraculosa*, welche in schmalen Gängen und Adern verschiedener Gebirge vorkommt. Letztere Tonsorte kam früher in Gestalt kleiner Scheiben, versehen mit einem Siegel, in den Handel, und führte dann den Namen weiße Siegelerde, türkische oder Maltesererde, *Terra sigillata alba, s. de Malta s. turcica alba*. Der rote Bolus, *Bolus rubra*, ebenso der armenische Bolus, *Bolus armena*, verdanken ihre Farbe einem Gehalt an Eisenoxyd und Eisensilicat. Beide Tonsorten kamen früher in Scheibenform und mit einem Siegel versehen, als rote Siegelerde, *Terra sigillata rubra*, in den Handel.

Die Lemnische Erde, *Terra lemnia*, welche früher von der Insel Lemnos ausgeführt wurde, enthält neben Aluminium- und Eisensilicat noch größere oder geringere Mengen von Magnesiumsilicat.

Als Gelberde, sienische Erde (*Terra de Siena*), Ockererde, Umbra, finden Gemische von Ton mit Eisenhydroxyd als Malerfarbe Verwendung.

In noch größerer Verbreitung und Mannigfaltigkeit als im wasserhaltigen Zustande findet sich das Aluminiumsilicat in Verbindung mit anderen kieselsauren Salzen, in Gestalt von Doppelsilicaten. Zu den wichtigsten dieser Doppelsilicate zählen die Feldspate, welche als ein wesentlicher Bestandteil des Granits, Porphyrs, Gneis und anderer Gesteinsarten einen hervorragenden Anteil an der Bildung der festen Erdkruste genommen haben.

Die Feldspate sind Doppelverbindungen von Aluminiumsilicat mit Alkalisilicat, in denen das Alkali bisweilen zum Teil durch Calcium ersetzt ist.

Der gewöhnliche Feldspat, Kalifeldspat oder Orthoklas, welcher monoklin kristallisiert, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $AlKSi^3O^8$ oder $Al^2O^3 . K^2O . 6\,SiO^2$. Eine farblose, durchsichtige Varietät des Kalifeldspats ist der Adular, eine weitere Varietät der in vulkanischen Gebirgsarten vorkommende glasige Feldspat oder Sanidin. Dieselbe Zusammensetzung wie der Orthoklas hat der triklin kristallisierende Mikroklin, zu welchem die grün gefärbten Amazonensteine gehören. Eine ähnliche Zusammensetzung hat der triklin kristallisierende Natronfeldspat, der Albit (Periklin): $AlNaSi^3O^8$ oder $Al^2O^3 . Na^2O . 6\,SiO^2$. Feldspate von komplizierterer Zusammensetzung (natrium- und calciumhaltig) sind die triklinen Mineralien Labradorit, Andesin, Anorthit und Oligoklas. Aus Doppelsilicaten des Aluminiums mit Kalium, Natrium, Lithium und Magnesium bestehen ferner die verschiedenen Glimmerarten (Kali-, Lithion-, Magnesia-

glimmer), welche ähnlich wie die Feldspate einen wesentlichen Bestandteil vieler Gebirgsarten, wie des Granits, Gneis und Glimmerschiefers, ausmachen.

Zu den Doppelsilicaten des Aluminiums sind ferner zu zählen der Augit [isomorphe Mischung von MgO, CaO, $2 SiO^2$ und MgO, Al^2O^3, SiO^2], die Hornblende [isomorphe Mischung von 3(MgFe)O, CaO, $4 SiO^2$ und 2(MgFe)O, $2(Al^2Fe^2)O^3$, $2 SiO^2$], der Leucit: K^2O, Al^2O^3, $4 SiO^2$, der Nephelin: $4 R^2O$, $4 Al^2O^3$, $9 SiO^2$ (R = Na, K, Ca), der Epidot: 4 CaO, $3(Al^2Fe^2)O^3$, H^2O, $6 SiO^2$, der Granat: 3 CaO, $(Fe^2Al^2)O^3$, $3 SiO^2$, der Turmalin [isomorphe Mischung von 3(MgFe)O, $2 Al^2O^3$, B^2O^3, $4 SiO^2$ und $3(H^2K^2Na^2)O$, $2 Al^2O^3$, B^2O^3, $4 SiO^2$], der Chlorit: $4 H^2O$, 5(MgFe)O, $(Al^2, Cr^2Fe^2)O^3$, $3 SiO^2$, der Sodalith: $3(Na^2O, Al^2O^3, 2 SiO^2) + 2 NaCl$, der Petalit: $4(Al^2O^3, 6 SiO^2) + 3 Li^2O, 2 SiO^2$, sowie die Zeolithe oder wasserhaltigen Silicate, der Natrolith oder Mesotyp: Na^2O, Al^2O^3, $3 SiO^2 + 2 H^2O$, der Analcim: Na^2O, Al^2O^3, $4 SiO^2 + 2 H^2O$, der Chabasit [isomorphes Gemisch von CaO, Al^2O^3, $6 SiO^2 + 8 H^2O$ und 2 CaO, $2 Al^2O^3$, $4 SiO^2 + 8 H^2O$, in dem etwas CaO durch K^2O vertreten ist], der Desmin oder Stilbit: CaO, Al^2O^3, $6 SiO^2 + 6 H^2O$ (CaO zum Teil durch Na^2O und K^2O vertreten), der Mesolith: Na^2O, Al^2O^3, $3 SiO^2 + 2 H^2O$, gemengt mit CaO, Al^2O^3, $3 SiO^2 + 3 H^2O$, der Skolezit: CaO, Al^2O^3, $3 SiO^2 + 3 H^2O$, der Heulandit: CaO, Al^2O^3, $6 SiO^2 + 5 H^2O$ (CaO zum Teil durch Na^2O, bisweilen auch durch SrO vertreten), der Harmotom [isomorphe Mischung von BaO, Al^2O^3, $6 SiO^2 + 6 H^2O$ und 2 BaO, $2 Al^2O^3$, $4 SiO^2 + 6 H^2O$, in der BaO zum Teil durch Na^2O und K^2O ersetzt ist].

Auch der wegen seiner prachtvoll blauen Farbe als Edelstein geschätzte Lasurstein (*Lapis lazuli*) besteht im wesentlichen aus einem Doppelsilicat des Aluminiums (Aluminium-Calcium-Natriumsilicat), in Verbindung mit Sulfiden und Sulfaten des Natriums. Dem Lasurstein nahe steht der Nosean und Hauyn. Der Lasurstein findet sich in Sibirien, in China, in Persien usw. in Dodekaëdern, meist jedoch in derben Massen. In größeren Stücken findet der Lasurstein zur Herstellung von Schmucksachen Verwendung, in Pulverform wurde er früher als prachtvolle blaue Farbe unter dem Namen Ultramarin benutzt. Letztere Verbindung wird jetzt von gleicher Schönheit in ausgedehntem Maße künstlich hergestellt.

Künstliches Ultramarin.

Die Darstellung des künstlichen Ultramarins ist im Jahre 1822 von Christian Gmelin entdeckt worden. In größeren Quantitäten wurde dieser Farbstoff jedoch erst von Guimet im Jahre 1828 dargestellt. Die ersten Ultramarinfabriken errichteten Köttig in Meißen (1829), Leverkus in Wermelskirchen bei Cöln und Leykauf u. Heine in Nürnberg.

Im Handel finden sich verschiedene Sorten von Ultramarin, welche ihrer Darstellungsweise nach in kieselarmes und in kieselreiches Ultramarin zerfallen. Das kieselarme Ultramarin (SiO^2 38,8; Al^2O^3 30,0; Na^2O 23,0; S 8,2) kennzeichnet sich durch die leichte Zersetzung, welche es durch Alaunlösung erleidet, wogegen das kieselreiche (SiO^2 42,2; Al^2O^3 24,5; Na^2O 19,2; S 14,1) der Einwirkung des Alauns besser widersteht und infolgedessen besonders in der Papierfabrikation und Kattundruckerei Verwendung findet.

Das kieselarme Ultramarin wird erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von reinem Ton, Natriumsulfat und Kohle, oder einer Mischung aus Ton, Natriumcarbonat, Kohle und Schwefel. An Stelle der Kohle finden zuweilen auch andere Reduktionsmittel, namentlich Kolophonium und ähnliche Harze, Verwendung. Das hierbei entstehende Produkt besitzt

zunächst eine weiße Farbe, die jedoch alsbald in Grün übergeht: Ultramaringrün, welches ebenfalls als Farbe Verwendung findet.

Um das Ultramaringrün in Ultramarinblau zu verwandeln, wird dasselbe mit Schwefel unter Zutritt der Luft schwach geglüht (Blaubrennen des Ultramarins).

Behufs Darstellung von kieselreichem Ultramarin erhält der dazu verwendete Ton einen Zusatz von Kieselerde. Meist erhitzt man ein inniges Gemenge von Ton, Quarzsand oder Infusorienerde, Soda, Schwefel und Kolophonium, wobei sogleich ein blaues Produkt erzielt wird, welches gewöhnlich einen Stich ins Rötliche zeigt.

Die chemische Konstitution des Ultramarins ist bisher nicht genau bekannt. Als wesentliche Bestandteile enthält dasselbe Natrium-Aluminiumsilicat neben Schwefelnatrium, bezüglich Natriumpolysulfid. Nach Heumann kommt dem blauen Ultramarin die Formel $2\,Na^2Al^2(SiO^4)^2 + Na^2S^2$ zu. Übergießt man das Ultramarin mit einer Mineralsäure, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure und fein verteilter Schwefel ab, während Schwefelwasserstoff entweicht. Gegen Alkalien zeigt das Ultramarin eine größere Beständigkeit; es findet infolgedessen häufig da Verwendung, wo andere blaue Farbstoffe, z. B. Berlinerblau, hierdurch eine Veränderung erleiden.

In der neueren Zeit hat man außer grünem und blauem Ultramarin auch violettes und rotes Ultramarin durch Abänderung der Fabrikationsmethode dargestellt. Letztere entstehen, wenn man auf blaues Ultramarin bei 150° C Luft und Salzsäuredämpfe einwirken läßt.

Porzellan- und Tonwaren.

Geschichtliches. Die Anwendung des Tons zur Herstellung von Gefäßen, Geräten, Ziegeln usw. ist seit den ältesten Zeiten im Gebrauch. Fayence (nach der Stadt Faenza benannt) wurde im 15. Jahrh. in Italien in besonderer Schönheit hergestellt. Steinzeug wurde im 16. Jahrh. in Deutschland (am Rhein und in Nürnberg), sowie in Frankreich (Nevers) fabriziert. Echtes Porzellan ist zuerst in China im 6. Jahrh. hergestellt. In Deutschland (Meißen) stellte dasselbe zuerst F. W. Böttger her, indem es ihm im Jahre 1704 gelang, braunes, im Jahre 1710, weißes Porzellan zu erhalten. Das Fritteporzellan war bereits 1695 von Morin in St. Cloud erfunden.

Wie bereits im vorstehenden erwähnt, findet der Ton je nach dem Grade seiner Reinheit eine verschiedenartige Verwendung. Die aus demselben gefertigten Gegenstände bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen der Tonwaren. Nach der inneren Beschaffenheit der gebrannten Masse — des Scherbens — lassen sich dieselben in zwei Arten einteilen, nämlich in dichte Tonwaren, d. h. Waren, welche auf dem Bruch glasartig, durchscheinend, daher nicht porös und undurchdringlich für Flüssigkeiten sind, und in poröse Tonwaren, d. h. Waren, welche auf dem Bruch nicht verglast, sondern vollkommen undurchsichtig, mehr oder minder erdig und zerreiblich sind, daher Wasser einsaugen und an der Zunge haften. Zu den dichten Tonwaren gehört das Porzellan und das Steinzeug, zu den porösen Tonwaren die Fayence oder das sogenannte Steingut, die gewöhnlichen Töpferwaren, die Terrakotten, die Ziegelsteine usw.

Porzellan. Als Hauptmaterial für die Herstellung des Porzellans dient, wie bereits oben erwähnt, der Kaolin im fein verteilten und geschlämmten Zustande. Da jedoch der Kaolin an und für sich bei der Temperatur des Porzellanofens unschmelzbar ist, so liefern die ohne weitere Zusätze daraus geformten Gegenstände beim Glühen nur eine erdige, undurchsichtige, poröse

Masse. Es ist daher zur Herstellung von Porzellan, dem Hauptrepräsentanten der dichten Tonwaren, erforderlich, daß dem reinen Kaolin oder der reinen Porzellanerde Substanzen zugemischt werden, welche den daraus geformten Gegenständen nach dem Glühen — Brennen — eine harte, durchscheinende, verglaste Beschaffenheit erteilen. Solche Substanzen, welche der Porzellanerde zu diesem Behufe in größerer oder kleinerer Menge zugesetzt werden, sind fein verteilter Feldspat, Quarz, zuweilen auch Kreide und Gips.

Um dem Porzellan eine noch größere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit zu verleihen, überzieht man die Oberfläche der daraus geformten Gegenstände noch mit einer dünnen, glasartigen Schicht: einer Glasur. Zu diesem Zwecke taucht man die schwach gebrannten, noch mehr oder minder porösen Porzellangegenstände in Wasser, worin Kaolin und Feldspatpulver auf das feinste suspendiert sind. Auf diese Weise bedeckt sich die Oberfläche mit einer gleichmäßigen Schicht von Kaolin und Feldspatpulver, welche bei der Hitze des Porzellanofens zu einer glasartigen Masse schmilzt und so die betreffenden Gegenstände mit einer Glasur: Feldspatglasur, überzieht.

Das echte Porzellan bildet eine rein weiße, harte, klingende, durchscheinende Masse von weißem, muscheligem und feinkörnigem Bruch. Dasselbe wird von Säuren fast gar nicht, von Alkalien nur sehr wenig angegriffen und eignet sich daher besonders zur Herstellung chemischer Utensilien und Geräte.

Dem echten Porzellan in seinem Äußeren sehr ähnlich ist das weiche Porzellan oder das französische Fritteporzellan. Dasselbe bildet eine aus unvollständig geschmolzenem Kalium-Aluminiumsilicat bestehende, mehr glasähnliche Masse mit bleihaltiger, leicht schmelzbarer, dem Kristallglas ähnlicher Glasur. Das Fritteporzellan schließt sich somit der Zusammensetzung nach mehr den Glaswaren als den Tonwaren an. Zur Herstellung desselben dient ein Gemisch aus sogenannter Fritte (ein Kieselsäure, Tonerde und Alkalien enthaltender Glassatz), Mergel und Kreide.

Dem echten Porzellan ist in der allgemeinen Beschaffenheit und auch in der Zusammensetzung ähnlich das englische Fritteporzellan. Die dazu benutzte Masse besteht aus einem Gemenge von Porzellanton von Cornwallis (Cornishstone), Knochenasche oder Phosphorit und Feuerstein. Die Glasur desselben ist meist bleihaltig. Das englische Fritteporzellan besitzt eine geringere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit als das echte Porzellan.

Steinzeug. Das feine Steinzeug schließt sich unmittelbar in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften an das echte Porzellan an, da die Masse desselben ebenfalls dicht, verglast, gleichartig und undurchlässig für Wasser ist. Wie schon erwähnt, unterscheidet sich dasselbe besonders von dem echten Porzellan dadurch, daß es gar nicht oder doch nur an den Kanten durchscheinend ist. Zur Herstellung des feinen Steinzeugs dient feuerfester Ton, gemengt mit Kaolin, Feuerstein und zuweilen auch Feldspat. Die Glasur desselben ist meist eine bleihaltige. Zu dem feinen Steinzeug zählt auch das nach seinem Entdecker benannte unglasierte Wedgewood, ferner das sogenannte Basaltgut, Biskuitgut, Jaspisgut usw. Das feinere Steinzeug dient wegen seines, durch geringere Herstellungskosten bedingten billigeren Preises häufig als Ersatz des echten Porzellans. Zur Herstellung von Kochgeschirren ist das feine Steinzeug jedoch nur wenig geeignet, da es dem Temperaturwechsel nur wenig widersteht.

Zur Herstellung des gewöhnlichen Steinzeugs dient der sogenannte plastische Ton, welcher die Eigenschaft besitzt, bei starker Hitze zu einer verglasten, dichten, harten Masse mit etwas glänzendem Bruch zusammen-

zusintern, ohne dabei zu schmelzen. Die gewöhnlichen Steinzeugwaren erhalten entweder keine oder doch nur eine Salzglasur (s. unten). Die graue oder bläuliche, bisweilen gelbrote bis braune Farbe derselben rührt nicht von künstlichen Zusätzen her, sondern von der Farbe des Tons, welcher zur Herstellung verwendet wurde.

Wegen seiner Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten und der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Salze usw. findet das gemeine Steinzeug eine ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Herstellung von Säureflaschen, Bombonnes, Mineralwasserkrügen, Wasserleitungsröhren, chemischen und pharmazeutischen Geräten usw. Zu Kochgeschirren (Bunzlauer Tonwaren) ist dasselbe weniger geeignet.

Fayence. Die Fayence oder das sogenannte Steingut zählt, wie bereits erwähnt, zu den porösen Tonwaren. Man unterscheidet feine Fayence oder Halbporzellan und gewöhnliche oder ordinäre Fayence. Zur Herstellung der ersteren dient weißer, plastischer Ton, gemengt mit Quarz und Feuerstein, zur Herstellung der letzteren findet ein Gemenge aus Töpferton und plastischem Ton Verwendung. Die Glasur der feinen Fayence ist eine durchsichtige, bleihaltige (aus Quarz, Ton, Soda, Mennige oder Bleioxyd hergestellt), die der gewöhnlichen meist eine undurchsichtige, zinnoxyd-, calciumphosphat-, permanentweißhaltige —, Emailglasur (Ofenkacheln, Majolika usw.). Der Zweck der Fayence ist, aus geringwertigerem Material mit Hilfe einer geeigneten Glasur eine dem Porzellan im Äußeren, namentlich im Glanz und in der Farbe ähnliche Masse zu erzeugen.

Töpferwaren, irdenes Geschirr. Zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaren dient ein mehr oder weniger verunreinigter Ton, der sogenannte Töpferton. Die daraus gefertigten Gegenstände sind durch Eisenoxyd gelb, rötlich oder braun gefärbt und stets glasiert. Das Glasieren der Töpferwaren geschieht entweder durch Auftragen einer leicht schmelzbaren Bleiglasur (Bleiglätte oder Bleiglanz, gemengt mit Ton) und nachheriges Brennen, oder einfach durch Einbringen von Kochsalz in den Ofen, worin die zu glasierenden, glühenden Gegenstände sich befinden — Kochsalzglasur. Durch die Hitze des Ofens wird das Kochsalz verflüchtigt und kommt so sein Dampf mit der Oberfläche der glühenden Tonwaren in Berührung. Hierbei findet unter Mitwirkung der aus dem Brennmaterial entwickelten Wasserdämpfe eine Zersetzung des Chlornatriums statt, infolge deren Salzsäure gebildet wird, die sich verflüchtigt, und Natriumsilicat entsteht, welches die Tonwaren als glänzende Schicht überzieht. Das Töpfergeschirr widersteht dem Temperaturwechsel ziemlich gut, dasselbe ist daher zur Herstellung von Kochgeschirren geeignet, namentlich da es vermöge seiner Glasur undurchdringlich für Flüssigkeiten ist.

Bleiglasuren. Ist bei der Herstellung der Bleiglasuren das Bleioxyd oder der Bleiglanz in dem richtigen Verhältnis zu der Kieselsäure des Tons angewendet und das Auftragen und Einbrennen derselben sorgfältig und bei hinreichend hoher Temperatur ausgeführt worden, so ist der Gebrauch derartiger Geschirre zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen ungefährlich, da eine derartige Bleiglasur, welche in diesem Falle alles Blei als unlösliches Bleisilicat enthält, von den in den Haushaltungen vorkommenden organischen Säuren und Salzen nicht angegriffen wird. Häufig werden jedoch die zur Herstellung einer unschädlichen Bleiglasur erforderlichen Bedingungen von den Töpfern und Tonwarenfabrikanten nicht innegehalten und das Blei beim Brennen nicht vollständig in Bleisilicat verwandelt, infolgedessen kommen Geschirre in den Handel, deren Glasur der Einwirkung

der salzigen, sauren und fetten Bestandteile der Speisen nicht widersteht und an dieselben Blei abgibt.

Die Erkennung einer Bleiglasur überhaupt geschieht durch Salpetersäure in der auf S. 731 beschriebenen Weise. Der Nachweis der Schädlichkeit der Bleiglasur ist durch Eindampfen einer Lösung von Kochsalz und verdünnter Essigsäure in dem zu prüfenden, zuvor gut gereinigten Geschirr, wie S. 731 erörtert ist, zu führen.

Die hessischen Tiegel werden aus einem in Groß-Almerode in Hessen gegrabenen Ton gefertigt, welcher im Durchschnitt 71 Tle. Kieselerde, 25 Tle. Tonerde und 4 Tle. Eisenoxyd enthält. Diesem Ton fügt man noch $^1/_4$ bis $^1/_3$ seines Gewichts Quarzsand zu. Die hessischen Tiegel zeichnen sich durch große Feuerbeständigkeit aus und sind daher zu vielen chemischen Operationen sehr geeignet. Wegen ihrer Porosität und wegen ihrer rauhen Oberfläche sind sie jedoch für gewisse Schmelzarbeiten, wie z. B. zum Schmelzen edler Metalle, nicht anwendbar. Für letztere Zwecke benutzt man daher die glatten Schamottetiegel, welche aus kiesel- und tonerdereichem Ton bestehen, der mit dem Pulver von schon gebranntem, feuerfestem Ton, den Scherben von Mineralwasserkrügen usw. (Schamotte), Quarzsand und ähnlichem Material versetzt ist. Aus gleichem Material wie die Schamottetiegel werden auch die feuerfesten Steine oder Schamottesteine, die feuerfesten Retorten und die feuerfesten Röhren oder Schamotteröhren hergestellt.

Die sogenannten Passauer oder Ypser Tiegel (s. S. 471) bestehen aus einem Gemenge von feuerfestem Ton und Graphit. Die englischen Tiegel oder Stourbridgetiegel werden aus einem Gemenge von 2 Tln. feuerfestem Ton und 1 Tl. Koks gefertigt.

Schwefelaluminium: Al^2S^3, entsteht als eine leicht zersetzbare, hellgelbe, glasige Masse beim Erhitzen von Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf.

Aluminiumstickstoff: AlN, wird beim Glühen von Aluminiumpulver in einer Stickstoffatmosphäre als gelbes, kristallinisches Pulver erhalten.

Phosphoraluminium: AlP, entsteht als grauschwarze Masse beim vorsichtigen Eintragen eines Gemisches von rotem Phosphor und Aluminiumpulver in einen erhitzten Tiegel. Wasser zersetzt dasselbe unter Entwickelung von reinem Phosphorwasserstoff: PH^3.

Boraluminium: AlB^2, bildet sich beim Schmelzen von Borfluornatrium oder von Borsäure mit Aluminium als kupferrote, monokline Täfelchen (Wöhler). Dasselbe dient zur Herstellung der Boraluminiumbronze, welche fester und dabei leichter schmelzbar ist als Aluminiumbronze.

Aluminiumcarbid: Al^4C^3, entsteht als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums, sowie beim Erhitzen von Aluminium in einem Kohleschiffchen im elektrischen Ofen. Gelbes kristallinisches Pulver, welches durch Wasser in Methan: CH^4, und Aluminiumhydroxyd: $Al(OH)^3$, zerfällt (Moissan):

$$Al^4C^3 + 12\,H^2O = 3\,CH^4 + 4\,Al(OH)^3.$$

Vergleichende Übersicht der wichtigsten Verbindungen der Eisengruppe.

Fe	Mn	Cr	Al
$FeCl^2(+4\,H^2O)$ Eisenchlorür	$MnCl^2(+4\,H^2O)$ Manganchlorür	$CrCl^2(+4\,H^2O)$ Chromchlorür	—

Fe	Mn	Cr	Al
$FeCl^3(+6H^2O)$ Eisenchlorid	—	$CrCl^3(+6H^2O)$ Chromchlorid	$AlCl^3(+6H^2O)$ Aluminiumchlorid
FeO Eisenoxydul	MnO Manganoxydul	CrO Chromoxydul	—
$Fe(OH)^2$ Eisenhydroxydul	$Mn(OH)^2$ Manganhydroxydul	$Cr(OH)^2$ Chromhydroxydul	—
Fe^2O^3 Eisenoxyd	Mn^2O^3 Manganoxyd	Cr^2O^3 Chromoxyd	Al^2O^3 Aluminiumoxyd
$Fe(OH)^3$ Eisenhydroxyd	$Mn(OH)^3$ Manganhydroxyd	$Cr(OH)^3$ Chromhydroxyd	$Al(OH)^3$ Aluminium-hydroxyd
Fe^3O^4 Eisenoxyduloxyd	Mn^3O^4 Manganoxyduloxyd	Cr^3O^4 Chromoxyduloxyd	—
—	MnO^2 Mangansuperoxyd	CrO^2 Chromsuperoxyd	—
—	MnO^3 Mangansäure-anhydrid	CrO^3 Chromsäure-anhydrid	—
H^2FeO^4 *) Eisensäure	H^2MnO^4 *) Mangansäure	H^2CrO^4 *) Chromsäure	—
—	—	$H^2Cr^2O^7$ *) Dichromsäure	—
—	Mn^2O^7 Übermangansäure-anhydrid	Cr^2O^7 (?) Überchromsäure-anhydrid	—
—	$HMnO^4$ *) Übermangansäure	—	—
FeS Einfach-Schwefel-eisen	MnS Einfach-Schwefel-mangan	CrS Einfach-Schwefel-chrom	—
FeS^2 Zweifach-Schwefeleisen	MnS^2 Zweifach-Schwefel-mangan	—	—
Fe^2S^3 Anderthalb-Schwefeleisen	—	Cr^2S^3 Anderthalb-Schwefelchrom	Al^2S^3 Anderth.-Schwefel-aluminium
$FeSO^4 + 7H^2O$ Ferrosulfat	$MnSO^4$ (+ 7, 5, $4H^2O$) Manganosulfat	$CrSO^4 + 7H^2O$ Chromosulfat	—
$Fe^2(SO^4)^3(+9H^2O)$ Ferrisulfat	$Mn^2(SO^4)^3$ Manganisulfat	$Cr^2(SO^4)^3(+18H^2O)$ Chromisulfat	$Al^2(SO^4)^3(+18H^2O)$ Aluminiumsulfat
$Fe^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Eisenalaun	$Mn^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Manganalaun	$Cr^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Chromalaun	$Al^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ Gewöhnl. Alaun

($\overset{I}{M}$ = K, Na, NH^4, Rb, Cs.)

*) Nur in Salzen, bezüglich nur in Lösung bekannt.

Gruppe des Galliums und Indiums.

Den Elementen der Eisengruppe und unter diesen besonders dem Aluminium gleichen in ihrem chemischen Verhalten die beiden seltenen Elemente, das Gallium: Ga, und das Indium: In. In ihren Verbindungen treten dieselben dreiwertig auf.

Gallium, Ga.

Atomgewicht: 70 (*69,5 H = 1*); dreiwertig.

Das im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckte und zu Ehren Frankreichs benannte Element Gallium, dessen Existenz bereits 1869 von Mendelejeff bei der Diskussion des periodischen Systems der Elemente vorausgesagt war (Ekaaluminium), reiht sich eng dem Aluminium an. Das Gallium ist identisch mit dem von Linnemann entdeckten Austrium.

Das Gallium findet sich als ein Begleiter des Zinks in der Zinkblende und den daraus gewonnenen Produkten. Besonders reich daran ist die schwarze Blende von Bensberg (Rheinland), etwas weniger reich die gelbe, durchsichtige Blende von Asturien und die braune Blende von Pierrefitte.

Der Galliumgehalt der Blende von Bensberg beträgt etwa 16 mg im Kilogramm.

Das Gallium ist ein grauweißes, schön glänzendes Metall, welches an der Luft und auch in siedendem Wasser seinen Glanz bewahrt. Im geschmolzenen Zustande besitzt es eine silberweiße Farbe, berührt man es aber mit einer Spur des festen Metalles, so beobachtet man zunächst die Bildung eines Fleckes, welcher sich schnell über die ganze Oberfläche ausdehnt. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung von festem Metall, welches, indem es kristallisiert, eine bläuliche Farbe und einen verminderten Glanz annimmt.

Das Gallium schmilzt bei der Wärme der Hand, indem als Schmelzpunkt im Mittel 30,15° C gefunden wurde. Ist das Gallium geschmolzen, so zeigt es leicht die Erscheinung der Überschmelzung, indem es, selbst wenn die Temperatur bis auf 0° herabsinkt, noch flüssig bleibt. Es erstarrt jedoch sofort, wenn es mit etwas festem Gallium in Berührung kommt.

Das Gallium kristallisiert in Oktaëdern. Das spezifische Gewicht beträgt bei 23° 5,935.

Im reinen Sauerstoff erleidet das Gallium, selbst bei 260°, nur eine unbedeutende Oxydation. Salzsäure löst das Metall schon in der Kälte, schneller in der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoff. Salpetersäure greift das Gallium in der Kälte kaum an, in der Wärme löst sie dasselbe langsam auf. Auch in Kalilauge ist das Gallium unter Wasserstoffentwickelung löslich.

Im Spektrum zeigt das Gallium zwei charakteristische, violette Linien.

In Ammoniak ist das Galliumhydroxyd leichter löslich als das Aluminiumhydroxyd. Ähnlich verhält sich Ammoniumcarbonat. Kaustische Alkalien fällen zunächst die Galliumsalze, lösen jedoch den Niederschlag in einem Überschuß leicht wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der reinen Galliumsalze, selbst bei Gegenwart von Ammoniumacetat, nicht gefällt, ebenso scheidet Schwefelammonium aus den Lösungen der reinen Galliumsalze nichts ab. Sind die Galliumsalze jedoch zinkhaltig, so scheidet sich das Gallium zum Teil mit dem Zink aus. Ferrocyankalium erzeugt in salzsaurer Lösung einen Niederschlag, dessen Unlöslichkeit durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure noch erhöht wird.

Die Galliumsalze sind, soweit sie bisher untersucht sind, farblos. In ihrer Zusammensetzung schließen sich dieselben eng an das Aluminium an, z. B. Galliumchlorid, dessen spezifisches Gewicht bei 273° C in Dampfform nahezu 12,2, entsprechend der Formel Ga^2Cl^6, bei 440° C dagegen nur 6,08, entsprechend der Formel $GaCl^3$ beträgt, Galliumoxyd: Ga^2O^3, Galliumsulfat: $Ga^2(SO^4)^3$, Galliumammoniumalaun: $Ga^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

Indium, In.

Atomgewicht: 115 *(114,1 H = 1)*; dreiwertig.

Auch das Indium, welches im Jahre 1863 von **Reich** und **Richter** mittels der Spektralanalyse entdeckt wurde, gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Aluminium.

Das Indium findet sich in kleiner Menge in einigen Zinkblenden und den daraus gewonnenen Produkten. Am indiumreichsten ist die Freiberger Zinkblende, welche davon etwa 0,1 Proz. enthält. Auch in dem Wolfram von Zinnwald sind kleine Mengen von Indium enthalten.

Das Indium ist ein silberweißes, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall vom spezif. Gew. 7,42. Das Metall schmilzt bei 176°. An der Luft und selbst in kochendem Wasser behält das Indium seinen Glanz. Beim Glühen an der Luft verbrennt das Metall mit violettblauer Flamme unter Entwickelung eines bräunlichen, sich zu einem gelben Beschlag verdichtenden Rauches. Von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Indium nur langsam gelöst, leicht aber von Salpetersäure.

Die Indiumsalze sind meist farblos und meist nur schwierig kristallisierbar. Sowohl die löslichen Verbindungen des Indiums, als auch die unlöslichen, letztere nach dem Befeuchten mit Salzsäure, färben die nicht leuchtende Flamme schön blau, wenn sie am Platindraht in dieselbe eingeführt werden. Das Spektrum der Indiumflamme ist durch eine intensiv indigblaue und eine weniger intensive violette Linie ausgezeichnet (s. Spektraltafel). Dieses Verhalten führte zur Entdeckung und Benennung dieses Elementes. Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Indiumsalzlösungen weißes, schleimiges Indiumhydroxyd: $In(OH)^3$, ab, welches sich in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. Eine derartige Lösung von Indiumhydroxyd trübt sich jedoch allmählich und scheidet beim Kochen alles Indiumhydroxyd wieder ab. In Ammoniakflüssigkeit ist das Indiumhydroxyd unlöslich.

Schwefelwasserstoff fällt das Indium aus schwach saurer, verdünnter Lösung nur teilweise in Gestalt von gelbem Schwefelindium: In^2S^3, vollständig dagegen in neutraler oder in essigsaurer Lösung. Schwefelammonium erzeugt in den Indiumsalzlösungen einen weißen Niederschlag, welcher in einem Überschuß des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder abscheidet. Bezüglich der Zusammensetzung und Bereitungsweise haben die Salze des Indiums große Ähnlichkeit mit denen des Aluminiums, z. B. Indiumchlorid: $InCl^3$, Indiumoxyd: In^2O^3, Indiumhydroxyd: $In(OH)^3$, Indiumsulfat: $In^2(SO^4)^3$, Indiumammoniumalaun: $In^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle.

Die Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle umfaßt eine größere Zahl von seltenen, meist gemeinsam vorkommenden Elementen, wie das **Yttrium**: Y, das **Erbium**: Er, das **Cer**: Ce, das **Lanthan**: La, das **Neodym**: Nd, und das **Praseodym**: Pr (letztere beiden früher als **Didym**: Di, bezeichnet),

das **Samarium**: Sm, das **Scandium**: Sc, und andere. Diese Elemente sind in ihren Verbindungen als dreiwertig zu betrachten. Die Kenntnis dieser nur schwierig voneinander zu trennenden Elemente ist zum Teil noch eine lückenhafte.

Yttrium, Y. Erbium, Er.

Atomgewicht: Y: 89 (*88,3 H = 1*). Er: 166 (*164,8 H = 1*); dreiwertig.

Das Yttrium ist im Jahre 1794 von Gadolin in einem nach ihm benannten Mineral, dem Gadolinit von Ytterby in Schweden, entdeckt worden. Im Jahre 1843 führte jedoch Mosander den Nachweis, daß das Yttrium stets von den Verbindungen zweier anderer Elemente, des **Erbiums** und des **Terbiums**, begleitet sei. Spätere Untersuchungen von Bahr und Bunsen (1866) ergaben, daß das Terbium nicht existiere, sondern nur ein Gemisch aus Yttrium und Erbium sei.

Nachdem auf diese Weise das Terbium wieder aus der Zahl der einfachen Stoffe gestrichen war, ist von Delafontaine und Marignac (1878) von neuem der Versuch gemacht worden, dasselbe der Zahl der Grundstoffe einzufügen. Delafontaine glaubt, das **Terbium** (Tr: Atomgewicht: 160) neben zwei anderen neuen Elementen, dem **Philippium**: Pp, und dem **Decipium**: Dp, im Samarskit von Nordkarolina aufgefunden zu haben, während Marignac die Existenz des Terbiums neben einem weiteren neuen Elemente, dem **Ytterbium**: Yb (Atomgewicht 173) im Gadolinit von Ytterby darzutun suchte. Die Verbindungen des Ytterbiums sind von A. Cleve (1902) eingehend untersucht; dieselben stehen in naher Beziehung zu denen des Yttriums. Wie bereits erwähnt, konnten Bahr und Bunsen, ferner Cleve und Höglund und später Cleve allein, in einem größeren Quantum Gadolinit keinen Gehalt an Terbium konstatieren. Nach R. Marc besitzt das Terbiumoxyd eine intensiv ockerbraune Farbe.

Das Yttrium und das Erbium finden sich gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien vor, so z. B. als kieselsaure Salze im **Gadolinit** und im **Orthit**; als tantal- und niobsaure Salze im **Yttrotantalit**; im **Samarskit**, im **Äschynit**, im **Euxenit**, im **Fergusonit**, als phosphorsaure Salze im **Xenotim** oder **Ytterspat**. Die Elemente selbst sind bisher im reinen Zustande nicht isoliert worden. Nach Krüß und Nilson besteht das Erbium aus zwei verschiedenen Elementen.

Das Oxyd und die Salze des Yttriums sind ungefärbt, die entsprechenden Verbindungen des Erbiums besitzen meist eine rosenrote Farbe. Während ferner die Yttriumsalze ein kontinuierliches Spektrum, ohne dunkle Streifen, liefern, wenn man einen Lichtstrahl durch ihre Lösung hindurchfallen läßt, zeigen die Erbiumsalze unter dem gleichen Verhältnis charakteristische, dunkle Absorptionsstreifen. Das Yttrium-Kaliumsulfat: $Y^2(SO^4)^3 + 3K^2SO^4$, ist zum Unterschied von den Sulfaten des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Scandiums und Samariums in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich.

Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der Yttrium- und Erbiumsalze nicht gefällt. Schwefelammonium scheidet aus denselben weißes Hydroxyd aus. Die gleiche Abscheidung bewirken Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit.

Nach Lawrence Smith soll sich im Samarskit von Nordkarolina noch ein weiteres neues Element, das **Mosandrium**, nach Marignac noch ein zweiter Grundstoff, das **Gadolinium**: Gd (Atomgewicht 156), vorfinden. Der Gadolinit und Euxenit enthalten nach den Angaben von Nilson (1879) als weiteren Grundstoff das **Scandium**: Sc, ein Element, welches von Mendelejeff als **Ekabor** bereits vorausgesagt war. Das Atomgewicht des

letzteren Elementes beträgt 44,1. Dem Scandiumoxyd kommt die Formel Sc^2O^3 zu. Weißes, unschmelzbares Pulver vom spezif. Gew. 3,86. Das Scandiumhydroxyd: $Sc(OH)^3$, wird aus den Lösungen der Scandiumsalze durch Ätzalkalien als gelatinöse, in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht lösliche Masse abgeschieden.

Cer, Ce. Lanthan, La. Neodym, Nd. Praseodym, Pr.

Atomgewicht: Ce: 140,3 *(139,2 H = 1)*; La: 138,9 *(137,9 H = 1)*; Nd: 143,6 *(142,5 H = 1)*; Pr: 140,5 *(139,4 H = 1)*; dreiwertig.

Im Jahre 1839 wurde durch die Untersuchungen von Mosander dargetan, daß das von Klaproth in Berlin und von Berzelius in Stockholm gleichzeitig im Jahre 1803 in dem Cerit entdeckte Ceroxyd — von Klaproth Ochroiterde genannt — keine einheitliche Substanz ist, sondern daß dasselbe die Oxyde dreier verschiedener Elemente, des Cers, des Lanthans und des Didyms, enthält.

Nach Auer von Welsbach (1885) läßt sich das Didym in zwei neue Elemente zerlegen, das Praseodym: Pr, und das Neodym: Nd. Nach Krüß und Nilson besteht das Didym sogar aus neun verschiedenen Elementen.

Das Cer, das Lanthan, das Neodym und das Praseodym finden sich stets gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien. Sie kommen vor als Silicate im Cerit; als Phosphate im Monacit und im Turnerit; als Fluorverbindungen im Fluocerit, im Fluocerin und im Hydrofluocerit. Kleine Mengen dieser Elemente finden sich ferner im Samarskit, im Gadolinit, im Euxenit, im Orthit usw. Als Elemente bilden sie eisengraue, dichte, stark glänzende, an der Luft leicht anlaufende Metalle, welche, an der Luft erhitzt, unter lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Kaltes Wasser wird von denselben nur langsam unter Bildung von Hydroxyd zersetzt, schneller vollzieht sich die Zersetzung bei Siedehitze. Verdünnte Säuren lösen die Metalle leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf.

Die Oxydsalze des Cers und Lanthans sind ungefärbt, die des Cerdioxyds (Oxyduloxyds) zeigen eine gelbe oder rote Färbung, die des Praseodyms zeichnen sich durch eine lauchgrüne, die des Neodyms durch eine rosenrote oder violette Farbe aus.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Salzlösungen der vier Metalle keine Fällung. Schwefelammonium scheidet dieselben, ebenso wie Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak, als Hydroxyde ab.

Die Lösungen der Salze des alten Didyms, in welchen die des Neodyms prävalieren, zeichnen sich durch scharf charakterisierte, dunkle Absorptionsstreifen im Spektrum aus, wenn man einen Lichtstrahl hindurchgehen läßt, die seiner Komponenten, der Salze des Neodyms und Praseodyms, zeigen je einen Teil jenes Absorptionsspektrums.

Die wasserlöslichen Ceroxydsalze besitzen einen süßlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack; sie zeigen kein Absorptionsspektrum. Bleisuperoxyd in geringer Menge zu der Lösung eines Ceroxydsalzes in verdünnter Salpetersäure gesetzt, ruft, nachdem die Mischung einige Minuten lang gekocht ist, eine Gelbfärbung der Lösung (von gebildetem Cerdioxydsalz herrührend) hervor. Wasserstoffsuperoxyd färbt die mit Ammoniumacetat versetzte Lösung der Ceroxydsalze braun.

Die Sulfate des Cers, Lanthans, Praseodyms und Neodyms liefern mit überschüssiger Kaliumsulfatlösung schwer- oder unlösliche Doppelsalze, z. B.

$Ce^2(SO^4)^3 + 3K^2SO^4$. Auch Oxalsäure, im Überschuß angewendet, liefert schwer- oder unlösliche Oxalate.

Ceroxydoxalat: $Ce^2(C^2O^4)^3 + 10H^2O$, Cerooxalat, *Cerium oxalicum*, früher auch als oxalsaures Ceroxydul bezeichnet, findet vereinzelt eine arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieses Präparates wird sehr fein gepulverter oder besser geschlämmter und wieder getrockneter Cerit, welcher meist 50 bis 60 Proz. Cer enthält, mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Das Gemisch erhitzt sich hierbei sehr stark und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine trockene Salzmasse. Letztere wird mit kaltem Wasser ausgezogen, die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert, das Filtrat mit etwas Salzsäure versetzt und zur Entfernung von Kupfer, Wismut usw. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach abermaligem Filtrieren und Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von Kohlensäure wird alsdann das Cer durch überschüssige Ammoniumoxalatlösung als Oxalat abgeschieden. Das Ceroxydoxalat scheidet sich hierbei zunächst als käsiger Niederschlag aus, der jedoch beim Stehen bald körnig-kristallinisch wird und sich dann leicht mit Wasser, zur Entfernung des Ammoniumoxalats, auswaschen läßt. Das Ceroxydoxalat werde schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet.

Das nach obigen Angaben erhaltene Ceroxalat enthält noch große Mengen der Oxalate des Praseodyms, Neodyms, Lanthans usw., den Elementen, welche das Cer in dem angewendeten Cerit begleiten. Um das Ceroxalat hiervon möglichst zu befreien, trage man obiges Oxalat langsam in die doppelte Menge Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 ein und erhitze, unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so lange zum Sieden, bis die Gasentwickelung beendet ist. Die so erhaltene, meist braun gefärbte Lösung versetze man mit Ammoniumnitrat (auf 100 Tle. Oxalat 80 Tle. $NH^4.NO^3$), dampfe dieselbe auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volums ein und stelle sie dann zur Kristallisation beiseite. Die fast quantitativ ausgeschiedenen Kristalle von Ceroammoniumnitrat sind zu zerkleinern und mit der Saugpumpe scharf abzusaugen. 400 g Oxalat liefern 635 g Ammoniumnitratdoppelsalz (R. J. Meyer und E. Marckwald).

112 g Ceroammoniumnitrat werden mit 23 g Ammoniumpersulfat in 1 Liter heißem Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit und beginnt die Ausscheidung von basischem Cerisulfat. Sobald eine starke Trübung eingetreten ist, neutralisiert man die Mischung mit Natriumcarbonatlösung von 2 bis 4 Proz. so weit, daß Lackmuspapier noch gerötet, Kongorotpapier dagegen nicht mehr gebläut wird. Da bei weiterem Kochen eine erneute Abspaltung von freier Säure eintritt, so ist die Neutralisation in obiger Weise so oft zu wiederholen, bis schließlich nach etwa $^1/_2$-stündigem Kochen der Punkt erreicht ist, bei welchem auch nach noch mehrere Minuten fortgesetztem Sieden Kongorotpapier nicht mehr gebläut, Lackmuspapier aber noch gerötet wird. Der entstandene Niederschlag wird hierauf nach dem Absetzen zwei- bis dreimal durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser noch so lange ausgewaschen, bis im Filtrat die Gegenwart seltenerer Erden durch Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumoxalatlösung nicht mehr nachweisbar ist (O. N. Witt und W. Theel).

Der so erhaltene Niederschlag ist hierauf durch Kochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure zu lösen und die orangerote, heiße Flüssigkeit, zur Überführung des Cerisalzes in Cerosalz, mit Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur Entfärbung zu versetzen. Zur Gewinnung von Cerooxalat ist die Flüssig-

keit dann mit Ammoniak annähernd zu neutralisieren und mit Ammoniumoxalat im Überschuß zu fällen (s. oben).

Auch das nach letzteren Angaben dargestellte Ceroxalat enthält noch geringe Mengen der Oxalate des Lanthans, Neodyms, Praseodyms usw., die jedoch die arzneiliche Anwendung desselben nicht beeinträchtigen.

Das Ceroxydoxalat bildet ein weißes, kristallinisches, geruch- und geschmackloses, giftiges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. In erwärmter Salzsäure ist dasselbe löslich. Bei Luftzutritt geglüht, verwandelt es sich in Cerdioxyd: CeO^2, bzw. Ce^2O^4 (früher Ceroxyduloxyd genannt), welches in der Hitze tief orangerot, nach dem Erkalten blaß gelblich gefärbt ist. Wird die Lösung des Ceroxydoxalats in erwärmter Salzsäure mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so scheidet sich weißes Cerhydroxyd: $Ce(OH)^3$, aus, welches jedoch nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, beim Trocknen an der Luft, in gelbes Cerdioxydhydrat: $CeO^2 + 2H^2O$ oder $Ce(OH)^4$, übergeht. Streut man von letzterem etwas in eine Lösung von Strychnin in konzentrierter Schwefelsäure (1:1000), so tritt eine intensiv blaue, bald in Rotviolett übergehende Färbung auf.

Die Reinheit des Ceroxydoxalats ergibt sich zunächst durch das Äußere, das vorstehende Verhalten und die Löslichkeit in erwärmter Salzsäure (ohne Aufbrausen). Schwefelwasserstoff rufe in letzterer Lösung keine Veränderung hervor: Kupfer, Wismut usw. Fällt man die Lösung in erwärmter Salzsäure mit Kalilauge im Überschuß aus, so darf das Filtrat weder durch überschüssiges Chlorammonium (Tonerde), noch durch Schwefelwasserstoff (Zink) gefällt werden.

Der bei Luftzutritt erhaltene Glührückstand, welcher bei obiger Zusammensetzung 47,66 Proz. beträgt, zeige keine alkalische Reaktion: Kalk. Derselbe löse sich, unter Entwickelung von Chlor, vollständig in erwärmter Salzsäure. Dieser Glührückstand ist blaß gelblich gefärbt, wenn das Ceroxalat frei von den Oxalaten anderer seltener Erden (Praseodym, Neodym usw.) ist. Die käuflichen Präparate liefern häufig einen rötlich, bräunlichgelb, ja sogar braun gefärbten Glührückstand.

Die Nitrate der Elemente der Cerit- und Gadolinitgruppe dienen, neben den Nitraten des Thoriums usw. (vgl. S. 522), zur Herstellung der Glühkörper für das Gasglühlicht Stäbchen aus Zirkon- und Yttriumoxyd dienen zur Erzeugung des Nernstlichts.

Im Anschluß an obige Elemente der Cerit- und Gadolinitgruppe mögen hier noch einige Grundstoffe erwähnt werden, welche erst in neuerer Zeit entdeckt und zum großen Teil bisher nur sehr unvollständig untersucht sind.

Samarium: Sm, Atomgewicht 150,3, ist von Lecoq de Boisbaudran im Samarskit entdeckt und von Cleve näher untersucht. Dasselbe kommt vor im Orthit, Cerit, Gadolinit, Samarskit und Keilhauit; es steht in Beziehung zum Neodym und Yttrium. Samariumoxyd: Sm^2O^3, bildet ein weißes Pulver. Der Orthit enthält nach Linnemann noch einen anderen neuen Grundstoff, das Austrium (vgl. S. 954). Nach Demarçay soll das Samarium noch von einem anderen Element, dem Europium, begleitet sein.

Thulium: Tu, Atomgewicht 171, findet sich nach Cleve im Samarskit, im Euxenit nnd Gadolinit. In diesen Mineralien soll nach Cleve auch das Holmium: Ho, Atomgewicht 160, nach Lecoq de Boisbaudran außerdem noch das Dysprosium: Dy, enthalten sein.

Norvegium: Ng, Atomgewicht 218,9, findet sich nach Sellef Dahll im norwegischen Kupfernickel und Nickelglanz. Dasselbe hat große Ähnlichkeit mit dem Wismut.

Gnomium: Gn, soll nach Krüß ein Begleiter des käuflichen Nickels sein, was jedoch von Cl. Winckler in Abrede gestellt wird.

Victorium soll nach Crookes in der Yttererde, Lucium nach Barrière im Monazit, Neoerbium nach Urbain im Gadolinit, Russium nach Chruschtscheff im Monazit, sowie Glaukodym im Rohdidym vorkommen.

Gruppe des Molybdäns.

Die Gruppe des Molybdäns umfaßt drei seltenere Elemente, das Molybdän: Mo, das Wolfram: W, und das Uran: U. Dieselben sind als sechswertig (vielleicht sogar als achtwertig: MoS^4, UO^4) zu bezeichnen, obschon in einigen ihrer Verbindungen einzelne Valenzen nicht zur Geltung kommen und sie somit mit einer scheinbar geringeren Wertigkeit auftreten. Diese drei Elemente reihen sich durch ihre Sauerstoffverbindungen MO^3 ($M = Mo, W, U$) an das Chrom, das Mangan und den Schwefel an, da dieselben den Charakter von Säureanhydriden tragen und daher mit Basen charakteristische Salze liefern.

Molybdän, Mo.

Atomgewicht: 96,0 *(95,3 H = 1)*; sechswertig.

Geschichtliches. Die Molybdänsäure ist im Jahre 1778 von Scheele in dem bis dahin mit dem Graphit verwechselten Molybdänglanz entdeckt worden. Das Metall wurde von Hjelm im Jahre 1782 isoliert und mit dem Namen Molybdän, nach dem griechischen Worte μολύβδαινα, bezeichnet. Der Name *Molybdaena* war bereits im Altertum gebräuchlich und diente zur Bezeichnung verschiedener bleihaltiger Substanzen.

Die Verbindungen des Molybdäns sind besonders von Berzelius untersucht worden.

Vorkommen. Die wichtigsten Vorkommnisse des Molybdäns sind der Molybdänglanz: MoS^2, und das Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Seltener findet sich dasselbe als Molybdänocker: MoO^3. Auch in manchen Eisenerzen, sowie in den Eisensauen, welche sich bei der Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer bilden, sind kleine Mengen von Molybdän enthalten.

Das metallische Molybdän wird bereitet durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid, von Molybdänsulfid oder von Molybdänchlorid im Wasserstoffstrome zur Rotglut. Durch heftiges Glühen der Molybdänoxyde in einem Kohlentiegel resultiert nur kohlenstoffhaltiges Molybdän, wogegen nach Moissan durch Glühen von 10 Tln. Molybdänoxyd mit 1 Tle. Kohle im elektrischen Ofen das reine Metall erhalten wird.

Das Molybdän dient zur Herstellung von Molybdänstahl, einer bis 3 Proz. Molybdän enthaltenden, durch große Härte ausgezeichneten Stahlsorte.

Eigenschaften. Das Molybdän ist ein silberweißes, hartes, in reinem Zustande, wie es scheint, fast unschmelzbares Metall vom spezif. Gew. 8,6 bis 9,1. Bei 1500° nimmt das Molybdän, ähnlich wie das Eisen, leicht Kohlenstoff auf; hierdurch wird es leichter schmelzbar, erlangt aber eine sehr große Härte. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Molybdän an der Luft nicht, beim Erhitzen färbt es sich zunächst braun und blau, infolge der Bildung von Oxyden, allmählich geht es in weißes Molybdänsäureanhydrid: MoO^3, über. Das Wasser wird vom Molybdän nur bei Rot-

glut zersetzt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an; konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser lösen dasselbe leicht auf.

Mit Chlor verbindet sich das Molybdän zu Molybdändichlorid: $MoCl^2$ (gelbes Pulver), Molybdäntrichlorid: $MoCl^3$, Molybdäntetrachlorid: $MoCl^4$ (rotbraune Pulver), und zu Molybdänpentachlorid: $MoCl^5$. Letztere Verbindung, welche durch Erhitzen von Molybdän oder Molybdänsulfid: MoS^2, im Chlorstrom gebildet wird, kristallisiert in glänzenden, braunschwarzen Blättchen. Das Molybdänpentachlorid, welches bei 194° C schmilzt und bei 268° C siedet, dient als Chlorüberträger bei der Chlorierung organischer Stoffe. Ein Molybdänhexachlorid: $MoCl^6$, ist nicht bekannt, wohl aber Oxychloride: $MoOCl^4$ und MoO^2Cl^2.

Mit Sauerstoff scheint sich das Molybdän zu folgenden Verbindungen zu vereinigen: Molybdänmonoxyd: MoO, Molybdändioxyd: MoO^2, Molybdänsesquioxyd: Mo^2O^3, und Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Von diesen Sauerstoffverbindungen werden die drei ersten als basenbildende Oxyde, die letzte als ein säurebildendes Oxyd bezeichnet. Die Existenz der Verbindungen MoO und Mo^2O^3 ist jedoch nach den Untersuchungen von Muthmann, bzw. Guichard, zweifelhaft. Mit Phosphorsalz liefern alle Oxyde des Molybdäns in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme schön grün gefärbte, mit Borax dagegen braun gefärbte Perlen, die in der äußeren, oxydierenden Lötrohrflamme sich nahezu wieder entfärben.

Die wichtigste Sauerstoffverbindung des Molybdäns ist das Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Dasselbe wird erhalten durch Rösten des Molybdänglanzes, sowie durch schwaches Glühen von Ammoniummolybdat (s. unten). Das Molybdänsäureanhydrid bildet ein weißes, in der Hitze gelbes, in Wasser und in Säuren schwer lösliches Pulver, welches bei Rotglut schmilzt und bei noch höherer Temperatur in dünnen, glänzenden Blättchen sublimiert. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniakflüssigkeit ist das Molybdänsäureanhydrid, unter Bildung der entsprechenden molybdänsauren Salze: Molybdate, leicht löslich. Aus der konzentrierten Lösung eines solchen molybdänsauren Alkalis scheidet Salzsäure ein weißes, kristallinisches Pulver von Molybdänsäure: H^2MoO^4, ab, welches sich im Überschuß der Säure wieder auflöst. Aus stark salpetersäurehaltiger Ammoniummolybdatlösung scheiden sich allmählich gelbe, kristallinische Krusten von Molybdänsäurehydrat: $H^2MoO^4 + H^2O$, bzw. $MO(OH)^4$, ab. Fügt man zu dieser sauren Lösung etwas metallisches Zink, oder etwas Eisenchlorür- oder Zinnchlorürlösung, so färbt sich die Mischung zunächst blau ($Mo^5O^{14} + 6H^2O$ nach Guichard), dann grün und schließlich schwarzbraun, infolge Bildung niedrigerer Oxydationsstufen des Molybdäns, bzw. deren Salzen. Auch durch Erwärmen der sauren Molybdänsäurelösung mit etwas Zucker resultiert eine tief blau gefärbte Flüssigkeit. Vermischt man die salzsaure Lösung der Molybdänsäure oder die eines molybdänsauren Salzes mit Schwefelcyankalium, so färbt sich die Flüssigkeit nur gelblich, fügt man derselben alsdann etwas metallisches Zink zu, so tritt eine schön rote Färbung ein. Durch Äther läßt sich der roten Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangegelber, an der Luft karminrot werdender Farbe entziehen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in geringer Menge in Molybdänsäurelösung nur eine Blaufärbung, in größerer Menge dagegen einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelmolybdän: MoS^3. Die über dem braunen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist infolge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Abscheidung des Molybdäns

als Schwefelmolybdän tritt ein, wenn zu der Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird. Die Molybdänsäure und ihre Verbindungen kann man selbst in kleinen Quantitäten auch durch folgende Reaktion leicht erkennen: Man tupft auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech etwas konzentrierte Schwefelsäure, bringt in dieselbe eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz, erhitzt bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, läßt sodann erkalten und haucht schließlich wiederholt auf das Platinblech. Bei Anwesenheit von Molybdänsäure färbt sich die Schwefelsäure schön blau. Wolframsäure, Vanadinsäure, Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure zeigen diese Erscheinung nicht (Maschke).

Eine weitere charakteristische Reaktion der Molybdänsäure beruht auf der Bildung von phosphomolybdänsaurem Ammonium (s. S. 367 und S. 964), sowie auf dem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 180). Vgl. auch S. 963.

Die Salze der Molybdänsäure: Molybdate, leiten sich teils von der normalen Molybdänsäure: H^2MoO^4, teils von komplexen, anhydrischen, im freien Zustande nicht bekannten Molybdänsäuren, sogenannten Polymolybdänsäuren, ab, welche durch Wasseraustritt aus zwei oder mehreren Molekülen normaler Molybdänsäure, entsprechend der Di-, Tri- und Tetrachromsäure (s. S. 908 und 912), sowie den Polykieselsäuren (s. S. 502), entstanden gedacht werden können.

Das wichtigste dieser molybdänsauren Salze ist das in der analytischen Chemie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verwendete Ammoniummolybdat (s. S. 367 und 368).

Ammoniummolybdat: $(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$.

Syn.: *Ammonium molybdaenicum*, molybdänsaures Ammonium.

Das Ammoniummolybdat ist von F. Sonnenschein (1851) zum Nachweis der Phosphorsäure empfohlen.

Darstellung. a) Aus Molybdänglanz: MoS^2. **Der mit einem gleichen** Volum Sand gemischte, fein gepulverte **Molybdänglanz werde in Quantitäten** von 100 bis 150 g in einer flachen **Eisenschale unter Umrühren so** lange erhitzt, bis die Masse gelb geworden ist. **Aus dem so gewonnenen** Produkte werde hierauf mit Ammoniakflüssigkeit **das gebildete Molybdänsäureanhydrid** ausgezogen, die Lösung mit **etwas Schwefelammonium** versetzt, um das vorhandene Kupfer zu fällen, **hierauf filtriert und zur Trockne eingedampft.** Der Rückstand wird alsdann **abermals mit etwas Ammoniakflüssigkeit aufgenommen**, die erzielte Lösung **filtriert und zur Kristallisation eingedampft.**

b) Aus Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Um Ammoniummolybdat **aus** Gelbbleierz darzustellen, behandle man das fein gepulverte **Erz zunächst** mit kalter, verdünnter Salzsäure, um die Beimengungen von **Eisen, Zink und** Kalk zu entfernen, und zersetze alsdann, nach deren **Entfernung, das Erzpulver** durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. **Die Masse werde hierauf** zur Trockne eingedampft, der Rückstand **zerrieben und mit verdünnter** Ammoniakflüssigkeit ausgezogen, wobei Ammoniummolybdat **in Lösung geht**, während basisches Chlorblei ungelöst zurückbleibt. **Nach der Filtration** werde die auf diese Weise erzielte Lösung **mit etwas Schwefelammonium** versetzt, um kleine Mengen von Blei usw. **auszufällen, und nach abermaligem** Filtrieren dann, wie unter a) angegeben, **weiter behandelt.**

c) Aus den Rückständen von der **Phosphorsäurebestimmung** (vgl. S. 368). Die sauren Flüssigkeiten (*A*), **aus denen die Phosphorsäure**

durch einen Überschuß von Ammoniummolybdatlösung ausgefällt ist, werden in der Wärme mit so viel Natriumphosphat versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer ist alsdann nach dem Absetzen zu sammeln, auszuwaschen, in Ammoniakflüssigkeit zu lösen und aus der klaren Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur (s. S. 367) vollständig auszufällen. Nachdem die Mischung 24 Stunden gestanden hat, filtriere man den aus Ammonium-Magnesiumphosphat bestehenden Niederschlag ab und vereinige das Filtrat mit den entsprechenden ammoniakalischen, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mittels Molybdänlösung durch Lösen des Niederschlags von phosphomolybdänsaurem Ammonium in Ammoniak resultierenden Flüssigkeiten (*B*). Letztere sind behufs Regeneration des Ammoniummolybdats gesondert von den gleichzeitig resultierenden sauren Lösungen (*A*) aufzubewahren.

Dampft man diese ammoniakalischen Lösungen, welche neben Ammoniummolybdat noch Chlorammonium und Chlormagnesium enthalten, alsdann im Wasserbade ein, so scheidet sich schon während des Eindampfens, noch mehr beim Erkalten der Flüssigkeit, das Ammoniummolybdat in kristallinischen Krusten aus. Dieselben sind zu sammeln, mit wenig Wasser abzuspülen und aus verdünnter Ammoniakflüssigkeit umzukristallisieren.

Nach H. Venator lassen sich die gesamten Molybdänrückstände von den Phosphorsäurebestimmungen in folgender Weise auf Ammoniummolybdat wieder verarbeiten. Man versetze die Flüssigkeit mit Eisenchlorid bis zur braungelben Färbung und mache mit Ammoniak alkalisch. Der hierdurch entstandene, die Phosphorsäure enthaltende Niederschlag werde abfiltriert und das Filtrat mit Chlorbaryum ausgefällt. Hierdurch wird die Molybdänsäure und etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsalz gefällt. Der Niederschlag werde mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit einer äquivalenten Menge Ammoniumsulfat unter häufigem Umrühren längere Zeit gekocht. Das in Lösung gehende Ammoniummolybdat ist hierauf durch Kristallisation von dem noch vorhandenen Ammoniumsulfat zu trennen.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete Ammoniummolybdat bildet große, durchsichtige, farblose oder schwach gelbliche, luftbeständige, sechsseitige, monokline Prismen. Erhitzt man die Kristalle bei Luftzutritt, so verlieren sie Wasser und Ammoniak, während als Rückstand schließlich Molybdänsäureanhydrid verbleibt. Werden 8 Tle. entwässertes Ammoniummolybdat mit 7 Tln. Molybdänsäure, 14 Tln. Kaliumcarbonat und 7 Tln. Borsäure in einem geräumigen Platintiegel geschmolzen und die Masse mehrere Stunden lang in Fluß erhalten, so resultiert nach dem Erkalten ein spröder Kuchen, der vollständig mit schön blauviolett schimmernden, prismatischen Kristallen von Molybdändioxyd: MoO^2, durchsetzt ist. Letztere bleiben beim Auskochen der Schmelze mit Wasser ungelöst (Muthmann).

Tanninlösung färbt sehr verdünnte Ammoniummolybdatlösung intensiv rotgelb. Fügt man 5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1 Tl. Phenylhydrazin in 70 Tln. Essigsäure von 50 Proz. zu 10 ccm Wasser, welches eine Spur von Ammoniummolybdat gelöst enthält und kocht diese Mischung 1 bis 2 Minuten lang, so tritt eine Rotfärbung ein. Schüttelt man alsdann die auf 50° abgekühlte Flüssigkeit mit Chloroform, so nimmt letzteres eine Rotfärbung an. Nach Spiegel und Maaß lassen sich auf diese Weise noch 0,00001 g Mo in 10 ccm Lösung erkennen.

Durch Lösen des im vorstehenden beschriebenen gewöhnlichen Ammoniummolybdats in konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und Versetzen der Flüssigkeit mit Alkohol wird normales Ammoniummolybdat: $(NH^4)^2MoO^4$, in kleinen, wenig beständigen, monoklinen Prismen gefällt.

Kaliummolybdat: K^2MoO^4, bildet leicht lösliche, kleine Nadeln. Darstellbar durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen MoO^3 und K^2CO^3, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit Salzsäure bis zur bleibenden Trübung, so scheiden sich beim Stehen leicht zersetzliche, monokline Kristalle des Salzes $K^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$ aus.

Natriummolybdat: $Na^2MoO^4 + 2H^2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt; kleine, spitze Rhomboeder. Läßt man eine konzentrierte Lösung dieses Molybdats unter $+ 6^0$ kristallisieren, so resultieren säulenförmige, mit dem Natriumsulfat isomorphe Kristalle: $Na^2MoO^4 + 10H^2O$. Außer diesen normalen Molybdaten sind noch zahlreiche andere, von komplexen Molybdänsäuren sich ableitende Natriumsalze bekannt. Die Verbindung $Na^6Mo^7O^{24} + 22H^2O$ kristallisiert in großen, monoklinen Säulen beim freiwilligen Verdunsten der Lösung einer berechneten Menge von MoO^3 in Natriumcarbonat.

Calciummolybdat: $CaMoO^4$, und **Baryummolybdat:** $BaMoO^4$, scheiden sich als weiße, kristallinische Niederschläge ab beim Vermischen von ammoniakalischer Ammoniummolybdatlösung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum. Unter anderen Bedingungen entstehen komplexe Calcium- und Baryummolybdate.

Magnesiummolybdat: $MgMoO^4 + 5H^2O$, bildet glänzende Prismen. Darstellbar durch Kochen von MoO^3 mit Magnesiamilch. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man Kristalle der Formel $MgMoO^4 + 7H^2O$, welche isomorph mit Magnesiumsulfat sind.

Bleimolybdat: $PbMoO^4$, findet sich natürlich als Gelbbleierz. Gelbe, orange oder rote Pyramiden oder Tafeln des quadratischen Systems. Künstlich entsteht es als weißer Niederschlag durch Fällung von Ammoniummolybdat mit Bleinitrat.

Übermolybdänsäure, Permolybdänsäure: $HMoO^4$, entsteht nach Péchard bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung auf Molybdänsäure, sowie auf Molybdän und die Molybdänoxyde; beim Eindampfen im Vakuum resultiert das Hydrat $HMoO^4 + 2H^2O$ als gelbe, kristallinische Masse. Salze dieser Übermolybdänsäure, **Permolybdate**, entstehen als gelbe, wenig beständige Verbindungen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die angesäuerte Lösung der Molybdate.

Nach Muthmann und Nagel ist der Sauerstoffgehalt bei obigen Verbindungen ein wechselnder; die Sauerstoffatome scheinen in denselben in ähnlicher Weise wie in dem Ozon, bzw. in dem Wasserstoffsuperoxyde gebunden zu sein: Ozomolybdate.

Die Molybdänsäure und das Molybdänsäureanhydrid besitzen die Fähigkeit, sich mit anderen Säuren zu komplexen Verbindungen zu vereinigen, die selbst wieder den Charakter von Säuren tragen. Die bekannteste und wichtigste dieser Verbindungen ist die Phosphomolybdänsäure.

Phosphomolybdänsäure: $H^3PO^4 + 12MoO^3$ [1]).

Syn.: *Acidum phosphomolybdaenicum*, Phosphor-Molybdänsäure.

Das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure: $[(NH^4)^3PO^4 + 12MoO^3 + 6H^2O]$, scheidet sich als ein gelber, körnig kristallinischer, in Wasser

---

[1]) Nach Hundeshagen, Finkener und Gibbs. Nach Rammelsberg: $H^3PO^4 + 11MoO^3$.

und in verdünnten Säuren nahezu unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat (s. S. 368) Phosphorsäure oder ein lösliches phosphorsaures Salz fügt und die Mischung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt oder dieselbe auf etwa 50° erwärmt. Behufs vollständiger Abscheidung der Phosphorsäure ist es erforderlich, einen Überschuß von Ammoniummolybdatlösung anzuwenden.

Kocht man das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure mit Königswasser, bis das Ammoniak zersetzt ist, so scheidet sich die Phosphomolybdänsäure beim freiwilligen Verdunsten in gelben, in Wasser leicht löslichen, triklinen Prismen aus: $H^3PO^4 + 12\,MoO^3 + 12\,H^2O$. Aus reinem Wasser kristallisiert die Phosphomolybdänsäure mit einem Gehalt von 24 Mol. Wasser: $H^3PO^4 + 12\,MoO^3 + 24\,H^2O$. Die Phosphomolybdänsäure fällt aus stark sauren Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze gelbe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche phosphomolybdänsaure Salze. Auch die Lösungen organischer Basen, besonders die der Alkaloide (s. II. organischer Teil) erleiden hierdurch eine charakteristische Fällung, wogegen Natrium- und Lithiumsalze nicht niedergeschlagen werden (De Vry, Sonnenschein).

Die Lösung der Phosphomolybdänsäure oder gewöhnlich die ihres Natriumsalzes in Salpetersäure dient als Reagens auf Alkaloide. Die Bereitung dieses Reagens geschieht in folgender Weise:

Ein beliebiges, auf etwa 50 bis 60° erwärmtes Quantum Natriumphosphatlösung werde mit so viel von einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat (s. S. 368) gemischt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen werde der entstandene körnig-kristallinische Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in möglichst wenig erwärmter Natriumcarbonatlösung aufgelöst. Letztere Lösung werde hierauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand so lange schwach geglüht, als noch eine Entwickelung von Ammoniak stattfindet. Die schließlich verbleibende Salzmasse ist in der zehnfachen Menge Wasser zu lösen und mit so viel Salpetersäure zu versetzen, daß der anfänglich entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

Eine ähnliche Verbindung, wie mit der Phosphorsäure, liefert die Molybdänsäure auch mit der Arsensäure, die Arsenomolybdänsäure.

Molybdändisulfid: MoS^2, findet sich natürlich als Molybdänglanz oder Wasserblei in blätterigen oder derben, dem Graphit ähnlichen Massen. Künstlich wird es durch Glühen von MoO^3 und Schwefel erhalten. Durch 2 bis 4 Minuten langes Schmelzen im elektrischen Ofen soll nach Guichard das Molybdändisulfid in stahlgraue Nadeln von Molybdänsesquisulfid: Mo^2S^3, übergehen. Molybdäntrisulfid: MoS^3, scheidet sich als braunschwarzer Niederschlag aus beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung eines Molybdats. Auch ein Molybdäntetrasulfid: MoS^4, ist als braunes Pulver bekannt. Kocht man eine mit H^2S gesättigte Lösung von Kaliummolybdat, so entsteht neben Molybdänsulfid Kaliumperthiomolybdat: $KHMoS^5$, welches blutrote, in kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Prismen bildet. Verdünnte Salzsäure scheidet hieraus Perthiomolybdänsäure: H^2MoS^5, als rotbraunen Niederschlag ab, der bei 140° in Molybdäntetrasulfid: MoS^4, übergeht (Berzelius, Krüß).

Wolfram, W.

Atomgewicht: 184 *(182,6 H = 1)*, **sechswertig.**

Geschichtliches. Die Wolframsäure ist im Jahre 1781 von Scheele in dem Tungsteine, einem schon längere Zeit zuvor bekannten Minerale, entdeckt worden. Das Wolframmetall wurde 1788 durch die Brüder d'Elhujar aus dem als Wolfram bezeichneten Minerale isoliert. Die Verbindungen des Wolframs erforschte besonders Berzelius.

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur besonders als Wolfram oder Wolframit: $(MnFe)WO^4$, und als Tungstein oder Scheelit: $CaWO^4$. In geringerer Menge kommt das Wolfram vor als Wolframocker: WO^3, als Scheelbleierz: $PbWO^4$, als Ferberit oder Reinit: $FeWO^4$, Hübnerit: $MnWO^4$ usw.

Das metallische Wolfram wird durch Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Kohle oder mittels Wasserstoff, bei sehr hoher Temperatur, erhalten. Auch durch Glühen von wolframsaurem Ammonium im Kohletiegel läßt sich dasselbe bereiten. Nach Moissan werden 800 g Wolframsäureanhydrid und 80 g Zuckerkohle 10 Minuten lang in einem elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 Amp. und 50 Volt erhitzt. Die hierbei resultierende Masse enthält im Innern poröses, reines Wolfram. Bei längerem Erhitzen schmilzt die ganze Masse zu kohlenstoffhaltigem Wolfram.

Eigenschaften. Das Wolfram bildet sehr harte, spröde, sehr schwer schmelzbare, glänzende, stahlgraue bis zinnweiße, quadratische Blättchen. Das spezifische Gewicht desselben beträgt 19,129. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Wolfram an der Luft keine Veränderung, bei Rotgluthitze verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid: WO^3. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Wolfram nicht an, Salpetersäure und Königswasser führen das Metall in Wolframsäureanhydrid über.

Technisches Wolframmetall wird im großen durch intensives Glühen von Wolframsäureanhydrid mit Kohle und Kohlenwasserstoffen dargestellt und zur Herstellung von Wolframstahl, welcher sich durch große Härte und Zähigkeit auszeichnet, verwendet. Letzterer enthält 8 bis 9 Proz. Wolfram, und 2 bis 3 Proz. Mangan. Als Platinoid bezeichnet man Neusilber, welches 1 bis 2 Proz. Wolfram enthält, als Minargent eine Legierung von 12,2 Tln. Kupfer, 20,2 Tln. Nickel, 6,5 Tln. Wolfram, 1,1 Tl. Aluminium. Partinium s. S. 923.

Als Ferrowolfram werden Legierungen von Eisen mit Wolfram von wechselnder Zusammensetzung bezeichnet. Dieselben werden erhalten durch Zusammenschmelzen von technischem Wolframmetall und Eisen oder durch Reduktion eines Gemenges von Wolframit und Roteisenstein mit Kohle und Zuschlag. Das Wolframkupfer enthält etwa 40 Proz. Wolfram.

Das Wolfram verbindet sich mit Chlor in vier Verhältnissen: Wolframdichlorid: WCl^2, Wolframtetrachlorid: WCl^4, Wolframpentachlorid: WCl^5, und Wolframhexachlorid: WCl^6. Diese Verbindungen sind feste, kristallisierbare Stoffe.

Mit Sauerstoff scheint sich das Wolfram in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden; von diesen Oxyden sind jedoch nur zwei, WO^2: Wolframdioxyd und WO^3: Wolframtrioxyd oder Wolframsäureanhydrid genauer bekannt.

Das Wolframsäureanhydrid: WO^3, die wichtigste Sauerstoffverbindung des Wolframs, pflegt gewöhnlich aus dem Wolframit oder Wolfram

dargestellt zu werden. Zu diesem Behufe schmilzt man das fein gepulverte Erz mit einem gleichen Gewicht wasserfreien Natrium- und Kaliumcarbonats, laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus und gießt die filtrierte Lösung in siedendheiße, überschüssige, ziemlich konzentrierte Salpetersäure. Der hierbei gebildete gelbe Niederschlag ist zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Trocknen schwach zu glühen.

Das Wolframsäureanhydrid bildet ein gelbes, im Gebläsefeuer schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkelorange färbt. Am Licht färbt sich das Wolframsäureanhydrid grünlich. Im Wasser und in Säuren ist das Wolframsäureanhydrid unlöslich, dagegen wird es von Kali- oder Natronlauge, unter Bildung von wolframsauren Salzen, leicht gelöst. Aus der kalten Lösung der wolframsauren Salze scheidet sich auf Zusatz von Säuren ein weißer, in überschüssiger Säure unlöslicher (Unterschied von der Molybdänsäure) Niederschlag von Wolframsäure aus, welche an der Luft getrocknet der Formel $H^2WO^4 + H^2O$, über Schwefelsäure getrocknet der Formel H^2WO^4 entspricht. Beim Kochen nimmt die ausgeschiedene Wolframsäure eine gelbe Farbe an.

Behandelt man das Wolframsäureanhydrid oder die aus einem wolframsauren Alkali durch eine Säure abgeschiedene Wolframsäure mit Zink und Salzsäure, so entsteht eine intensive Blaufärbung, welche allmählich, infolge der Bildung von Wolframdioxyd: WO^2, in Braun übergeht. Schwefelwasserstoff fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht, vermischt man aber die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit Schwefelammonium und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefelwolfram: WS^3, ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

Zinnchlorür bewirkt in der Lösung der wolframsauren Alkalien einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen sich schön blau färbt.

Schmilzt man eine sehr geringe Menge Wolframsäureanhydrid, Wolframsäure oder ein Alkaliwolframat auf dem Deckel eines Platintiegels mit der 6 bis 10fachen Menge sauren Kaliumsulfats, weicht dann die klare Schmelze durch Erwärmen mit etwas reiner konzentrierter Schwefelsäure auf, so färbt sich die erkaltete Lösung durch Einstreuen einiger Phenolkristalle intensiv rot, durch eingestreutes Hydrochinon schön violett (Defracgz).

Die Verbindungen des Wolframs erteilen der Phosphorsalzperle in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme, besonders auf Zusatz von etwas Zinnfolie, eine tiefblaue Farbe, welche in der äußeren, oxydierenden Lötrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrote Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas Zinnfolie ebenfalls in Blau übergeht. Die Boraxperle erleidet durch die Verbindungen des Wolframs in der äußeren Lötrohrflamme keine, in der inneren Lötrohrflamme nur eine gelbe Färbung.

Die wolframsauren Salze: Wolframate, haben ebenso wie die molybdänsauren Salze zum Teil eine sehr komplizierte Zusammensetzung. Dieselben leiten sich teilweise von der normalen Wolframsäure: H^2WO^4, teilweise von anhydrischen, komplexen Wolframsäuren, sogenannten Polywolframsäuren, ab.

Kaliumwolframat: K^2WO^4, entsteht in feinen Nadeln durch Lösen der berechneten Menge WO^3 in Kalilauge. Dünne, weiße Nadeln. Trägt man in die heiße Lösung dieses Salzes so lange WO^3, ein, als es sich löst,

so scheiden sich beim Erkalten sauer reagierende, rhombische Blättchen: $K^{10}W^{12}O^{41} + 11 H^2O$, aus von bitterem und herbem Geschmack.

Natriumwolframat: $Na^2WO^4 + 2H^2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Rhombische, in 4 Tln. Wasser lösliche Täfelchen. Außer diesen normalen Salze sind noch zahlreiche Natriumpolywolframate bekannt. Die Verbindung $Na^{10}W^{12}O^{41} + 28 H^2O$, das sogenannte Natriumparawolframat, wird technisch durch Schmelzen von Wolframit mit calcinierter Soda, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und annäherndes Neutralisieren der siedend heißen Lösung mit Salzsäure gewonnen. Farblose, trikline Kristalle. Letzteres Salz, sowie andere Natriumpolywolframate dienen in der Färberei als Beize, sowie zum Schutze von Geweben gegen Entflammung.

Ammoniumwolframat: $(NH^4)^2WO^4$, ist nicht bekannt. Durch Verdunsten einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak entstehen Nadeln oder Tafeln des Salzes $(NH^4)^6W^7O^{24} + 6 H^2O$.

Calciumwolframat: $CaWO^4$, bildet als Scheelit farblose bis braune, tetragonale Pyramiden. Bleiwolframat: $PbWO^4$, kommt natürlich als Scheelbleierz in gelben, grauen oder braunen, tetragonalen Pyramiden vor. Künstlich entstehen Calcium- und Bleiwolframat durch Fällung eines Kalk- oder Bleisalzes mit einem Alkaliwolframate. Ferrowolframat: $FeWO^4$, findet sich als Ferberit in Spanien; dieses Mineral steht dem im Erzgebirge, in England, Frankreich, Amerika usw. vorkommenden Wolframit: $(MnFe)WO^4$, sehr nahe. Der Wolframit bildet rhombische, schwarzgraue oder braunschwarze, glänzende Prismen vom spezif. Gew. 5 bis 5,5.

Ähnlich der Molybdänsäure, verbindet sich die Wolframsäure auch mit Säuren zu komplexen, den Charakter einer Säure tragenden Verbindungen. Derartige Verbindungen sind z. B. die Kieselwolframsäuren, z. B. $10 WO^3$, SiO^2, $4 H^2O$ (Marignac); die Phosphowolframsäuren, z. B. $12 WO^3 + H^3PO^4 + x H^2O$, $8 WO^3 + H^3PO^4 + 16 H^2O$ usw. (Scheibler, Gibbs u. a.); die Arsenwolframsäuren, z. B. $8 WO^3 + H^3AsO^4 + 16 H^2O$ (Kehrmann); die Borwolframsäuren, z. B. $9 WO^3 + B^2O^3 + 24 H^2O$ (Marau, Klein). Die Salze dieser Säuren entstehen durch Auflösen von gallertartiger Kieselsäure, von Phosphorsäure und Borsäure in der wässerigen Auflösung der Alkaliwolframate.

Eine Lösung der Phosphowolframsäure findet ebenso wie die Phosphomolybdänsäure eine Anwendung als Reagens auf Alkaloide (Scheibler). Zu letzterem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung von 1 Tl. käuflichen Natriumwolframats in 5 Tln. Wasser mit $^1/_2$ Tl. offizineller Phosphorsäure oder man säuert die Lösung von 100 Tln. käuflichen Natriumwolframats und 70 Tln. Zweibasich-Natriumphosphat in 500 Tln. Wasser mit Salpetersäure an.

Als Wolframbronzen bezeichnet man sehr beständige Verbindungen von Alkaliwolframaten mit Wolframdioxyd. Dieselben wurden von Wöhler entdeckt und von Philipp, Knorre u. a. näher untersucht; sie entstehen durch Reduktion von Wolframaten durch Wasserstoff, durch Zinn oder durch Einwirkung des galvanischen Stromes bei Glühhitze.

Natriumwolframbronze: $Na^2W^3O^9$, bildet goldglänzende Kristalle. Dieselben entstehen beim Schmelzen von Natriumpolywolframat: $2 Na^2WO^4 + WO^3$, mit Zinn oder durch Glühen dieses Salzes im Wasserstoffstrom. Die hierbei resultierende Masse wird behufs Abscheidung der Natriumwolframbronze mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge ausgekocht. Bei Anwendung von Natriumpolywolframaten, welche noch reicher an WO^3 sind, entstehen unter obigen Bedingungen rote und blaue Natriumwolframbronzen, bei An-

wendung von Kaliumwolframaten tief blau gefärbte, kupferglänzende Kaliumwolframbronzen, z. B. $K^2W^4O^{12}$ (Knorre).

Wolframdisulfid: WS^2, entsteht als schwarzes Pulver durch Glühen von WO^3 im Schwefeldampf.

Wolframtrisulfid: WS^3, ist ein schwarzbrauner, amorpher Stoff (vgl. S. 967).

Uran, U.

Atomgewicht: 238,5 *(236,7 H = 1)*, sechswertig.

Geschichtliches. Im Jahre 1789 entdeckte Klaproth in der Pechblende oder dem Uranpecherz ein neues Metall, welches er nach dem von Herschel wenige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus benannte. Der Stoff, welcher von Klaproth und den späteren Beobachtern für ein Element gehalten wurde, erwies sich jedoch nach den Untersuchungen von Péligot, der im Jahre 1841 das Element selbst isolierte, nur als Uranoxydul, UO^2.

Vorkommen. Das Uran findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande. Auch seine Verbindungen gehören zu den seltenen Mineralien. Hauptsächlich kommt das Uran als Oxyduloxyd in der Pechblende oder dem Uranpecherz: U^3O^8, vor; seltener findet es sich, als Zersetzungsprodukt des Uranpecherzes, in Gestalt von schwefelsaurem Salz in dem Uranvitriol oder dem Johannit, von phosphorsaurem Salz in dem Uranit oder dem Uranglimmer, von kohlensaurem Salz in dem Voglit und dem Liebigit. Das Uranpecherz und die daraus dargestellten Uransalze, sowie das Uran selbst, zeigen Radioaktivität (s. unter Radium).

Eigenschaften. Das durch Einwirkung von Natrium auf Uranchlorür (UCl^4) oder durch Elektrolyse von geschmolzenem Uranchlorür-Chlornatrium: $UCl^4 + 2\,NaCl$, unter Anwendung von Kohleelektroden, abgeschiedene metallische Uran bildet ein grauweißes, eisenähnliches, wenig hämmerbares, hartes, bei Weißglut schmelzendes Metall vom spezif. Gew. 18,68. Kohlenstoffhaltiges Uran resultiert als harter Regulus mit glänzendem Bruch, wenn ein komprimiertes Gemisch aus Uranoxyduloxyd und Kohle im Kohletiegel der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das geschmolzene Uran nur langsam an der Luft, indem es sich erst nach längerer Zeit mit einem stahlblauen Häutchen, welches allmählich schwarz wird, überzieht. Bei Rotglut erleidet es eine Oxydation, indem es zu schwarzem Oxyduloxyd verbrennt. Das Wasser wird selbst bei Siedehitze von dem Uran nicht zerlegt, verdünnte Säuren lösen es dagegen, unter Entwickelung von Wasserstoff, leicht auf.

Das Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- oder Uranoverbindungen und Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen. In den Uranoxydul- oder Uranoverbindungen tritt das Uran nur als ein vierwertiges Element auf, z. B. UO^2 Uranoxydul, UCl^4 Uranchlorür, $U[SO^4]^2$ Uranoxydulsulfat usw., wogegen es in den Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen als ein sechswertiges Element figuriert. Letztere Verbindungen enthalten sämtlich das zweiwertige Kation $UO^{2\cdot\cdot}$: Uranyl, z. B. $[UO^2]O$ Uranoxyd, $[UO^2]Cl^2$ Uranylchlorid, $[UO^2]SO^4$ Uranoxydsulfat, $[UO^2](NO^3)^2$ Uranoxydnitrat usw. Die Verbindungen des Urans sind giftig.

Das Uran verbindet sich mit Chlor zu Uranchlorür: UCl^4, Uransesquichlorid: U^2Cl^6, und Uranpentachlorid: UCl^5. Uranchlorür bildet schwarzgrüne, glänzende Oktaeder; darstellbar durch Glühen eines

Gemenges von UO^3 oder U^3O^8 mit Kohle im Chlorstrom. Uranylchlorid: $[UO^2]Cl^2 + H^2O$, wird in gelben Kristallen erhalten durch Lösen von UO^3 in Salzsäure.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Uran in mehreren Verhältnissen: Urandioxyd oder Uranoxydul: UO^2; Urantrioxyd oder Uranoxyd: UO^3; Uranoxyduloxyd: $U^3O^8 = UO^2 + 2UO^3$, welches den Hauptbestandteil des besonders in Joachimsthal in Böhmen in pechglänzenden Massen vorkommenden Uranpecherzes oder der Pechblende, bildet, sowie Urantetroxyd: UO^4.

Das Uranoxydul: UO^2, wird als schwarzes Pulver durch Glühen von UO^3 im Wasserstoffstrom oder mit Kohle, kristallisiert, durch Schmelzen von Uranylchlorid mit Chlornatrium bei Abschluß der Luft, erhalten. In letzterer Gestalt ist dasselbe isomorph mit Thoriumoxyd: ThO^2. Dem Uranoxydul entspricht ein Uranhydroxydul: $U(OH)^4$, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt und sich infolgedessen mit Säuren zu den grün gefärbten Uranoxydul- oder Uranosalzen vereinigt. Das Uranhydroxydul entsteht als ein hellgrüner, an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sich braun und schließlich gelb färbender Niederschlag bei der Einwirkung von Kalilauge auf Uranchlorür. Auch die Uranoxydulsalze besitzen nur eine geringe Beständigkeit, indem sie leicht durch Sauerstoffaufnahme in Uranoxydsalze übergehen.

Die oxydfreien Uranoxydulsalze, welche in Lösung die grün gefärbten, vierwertigen Uranionen $U^{\cdots\cdot}$ enthalten, liefern folgende Reaktionen: Kalilauge scheidet hellgrünes Uranhydroxydul: $U(OH)^4$, ab, welches bei Luftzutritt in braunschwarzes Uranoxyduloxydhydrat: $U^3O^8 + H^2O$, und schließlich in gelbes Kaliumuranat: $K^2U^2O^7$, übergeht. Natronlauge und Ammoniak verhalten sich wie Kalilauge; Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat erzeugen weißgrüne Niederschläge. Ferrocyankalium ruft einen gelbgrünen, rasch rotbraun werdenden Niederschlag hervor. Schwefelammonium bewirkt eine hellgrüne, rasch dunkelbraun werdende Fällung. Schwefelwasserstoff ruft keine Fällung hervor. Von den Uranosalzen läßt sich am leichtesten das Uranosulfat: $U(SO^4)^2 + 4H^2O$, welches isomorph mit dem Thoriumsulfat ist, erhalten. Man löst Uranoxyduloxyd: U^3O^8, in heißer, überschüssiger Schwefelsäure, fügt der Lösung etwas Alkohol zu und setzt sie dann in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlicht aus. Dasselbe bildet intensiv grün gefärbte, rhombische Kristalle.

Dem Uranoxyd: $UO^3 = [UO^2]O$ (darstellbar als rotgelbes Pulver durch schwaches Glühen von Uranoxydnitrat), entspricht das Uranhydroxyd oder die sogenannte Uransäure: $[UO^2](OH)^2$ (vgl. S. 972). Letztere Verbindung besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, indem sie mit starken Basen salzartige Verbindungen: Uranate, vom Typus der Chromate und Dichromate liefert, als auch den einer Base, indem sie sich mit Säuren zu den Uranoxyd- oder Urani- oder Uranylsalzen vereinigt. Letztere Salze enthalten in Lösung das zweiwertige, gelb gefärbte Uranylion $UO^{2\cdot\cdot}$, welches eine grüne Fluoreszenz zeigt. Die Überuransäure: $UO^4 + 2H^2O$, ist ein gelbliches, hygroskopisches Pulver (s. S. 973); mit Basen liefert dieselbe, bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, sehr unbeständige Salze, die Peruranate, z. B.: $Na^4UO^8 + 8H^2O$ (Fairley) oder $(Na^2O^2)^2UO^4 + 8H^2O$ (Melikoff).

Die Uranate leiten sich indessen nicht von dem normalen Uranhydroxyde: $[UO^2](OH)^2$, sondern von der anhydrischen Form desselben, $H^2U^2O^7 = 2([UO^2](OH)^2) - H^2O$, ab. Ein derartiges Uranat ist z. B. der als Urangelb im Handel befindliche Farbstoff ($Na^2U^2O^7$, Natriumuranat),

ebenso das in der Porzellanmalerei unter dem Namen Uranoxydhydrat verwendete Uranoxydammonium (Ammoniumuranat): $(NH^4)^2U^2O^7$. Die Uranate entstehen durch Fällung der wässerigen Uranoxydnitratlösung mit ätzenden Alkalien.

Das Natriumuranat dient zur Herstellung des grünlichgelben, stark fluoreszierenden Uranglases, das Ammoniumuranat dient zur Erzeugung von Schwarz in der Porzellanmalerei. Zur technischen Darstellung dieser Verbindungen werden die Lösungen des Uranpecherzes in Schwefelsäure oder Salpetersäure mit so viel Soda oder Ammoniumcarbonat versetzt, daß eine klare Lösung von Uranoxydnatriumcarbonat, bezüglich Uranoxydammoniumcarbonat entsteht. Letztere werden dann in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, das ausgeschiedene Natrium-, bezüglich Ammoniumuranat gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Der vorherrschende Charakter des Uranhydroxyds ist jedoch der einer Base. Von den Oxydsalzen, welche sich von demselben ableiten, ist das wichtigste das Uranoxydnitrat, welches Verwendung zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, sowie auch beschränkte arzneiliche Anwendung findet (s. S. 369).

Uranoxydnitrat: $[UO^2](NO^3)^2 + 6H^2O$.

Syn.: *Uranum nitricum*, salpetersaures Uranyl, Uraninitrat, salpetersaures Uranoxyd.

Darstellung. Um aus dem Uranpecherz, welches außer Uranoxyduloxyd noch kleinere oder größere Mengen von Blei, Kupfer, Wismut, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Kalk usw. enthält, Uranoxydnitrat darzustellen, löse man das fein gepulverte Erz in Salpetersäure auf, befreie die erzielte Lösung durch Eindampfen möglichst von der überschüssigen Salpetersäure und sättige dieselbe, nach genügender Verdünnung mit Wasser, bei 60 bis 70° mit Schwefelwasserstoff. Nachdem die Flüssigkeit, behufs vollständiger Abscheidung des Arsens, 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte (30 bis 40°) gestanden hat, filtriere man den entstandenen Niederschlag, welcher das Blei, Kupfer, Wismut, Arsen usw. als Schwefelverbindungen enthält, ab und dampfe die klare Lösung auf ein kleines Volum ein. Hierauf werde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, mit etwas Salpetersäure versetzt, um das durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff gebildete Eisenoxydulsalz wieder in Eisenoxydsalz überzuführen, und schließlich mit Ammoniak im geringen Überschuß gefällt. Der auf diese Weise erhaltene dunkelgelbe Niederschlag, welcher neben Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd nur noch geringe Mengen anderer Verunreinigungen enthält, ist abzufiltrieren, auszuwaschen und mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat so lange unter häufigem Umschwenken zu digerieren, bis alles Uran gelöst ist und der verbleibende Rückstand die rein rotbraune Farbe des Eisenhydroxyds angenommen hat. Behufs weiterer Entfernung kleiner Beimengungen von Zink, Mangan usw. werde die gelbe Lösung von dem Eisenniederschlage abfiltriert und tropfenweise so lange mit Schwefelammonium versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Da Uran in einer Lösung von Ammoniumcarbonat durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so werden durch letzteres Reagens nur Mangan, Zink und die letzten Spuren von Eisen abgeschieden. Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag werde sogleich abfiltriert und das Filtrat alsdann so lange in offener Schale gekocht, als noch eine weitere Abscheidung von unlöslichem Uranoxyd-Ammoniumcarbonat stattfindet. Letzteres ist zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen,

zu trocknen und zu glühen, wobei schließlich reines Uranoxyduloxyd zurückbleibt, welches dann durch Auflösen in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung wieder in Uranoxydnitrat übergeführt werden kann.

Um aus dem Uranoxydphosphat, welches bei der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittels Uranlösung gebildet wird (s. S. 369), wieder salpetersaures Salz zu gewinnen, verfährt man nach W. Heintz in folgender Weise:

Die Niederschläge von Uranoxydphosphat werden gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht (zur Austreibung von Ammoniak) und gewogen. Man löse sie alsdann in überschüssiger Salpetersäure auf, wäge halb so viel reine Zinnfolie ab, als man von dem Uranoxydphosphat in Arbeit genommen hat, und füge etwa $^{9}/_{10}$ davon zu jener Lösung hinzu. Man erhitze die Flüssigkeit, bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxyd, bezüglich in Zinnphosphat umgewandelt ist. Hierauf prüfe man in einer Probe der filtrierten Flüssigkeit, ob der durch Ammoniak in derselben hervorgerufene Niederschlag sich vollständig in Essigsäure löst oder nicht. Sollte noch keine vollständige Lösung eintreten, so füge man noch etwas von dem restierenden Zinn zu der sauren Mischung und erhitze von neuem. Diese Operationen setze man fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt, oder bis die ganze Menge des abgewogenen Zinns verbraucht ist.

Der durch den Zusatz von Zinn in der sauren Flüssigkeit gebildete Niederschlag enthält alle Phosphorsäure als Zinnphosphat, dagegen kein Uran oder doch nur sehr kleine Mengen davon. Man verdünne die Lösung mit Wasser, filtriere und wasche den Zinnniederschlag aus. Zur Fällung einer Spur gelösten Zinns leite man nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure Schwefelwasserstoff in die mit Wasser verdünnte Lösung, filtriere nach dem Absetzen des Schwefelzinns nochmals und dampfe das Filtrat zur Kristallisation ein. Man erhält auf diese Weise dann reines Uranoxydnitrat.

Nach Reichardt löst man die ausgewaschenen Uranphosphatrückstände in heißer, roher Salzsäure, fügt etwas Kaliumchlorat zu, um vorhandenes Eisen zu oxydieren und versetzt die filtrierte und dann erwärmte Lösung mit so viel Soda, daß eine klare Lösung resultiert. Aus letzterer wird hierauf die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur (s. S. 367) im Überschuß vollständig ausgefällt, die Mischung dann nach 24stündigem Stehen filtriert, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, durch Erwärmen von Kohlensäure befreit und endlich die noch warme Flüssigkeit mit Ammoniak im geringen Überschuß gefällt. Das hierdurch abgeschiedene Ammoniumuranat wird hierauf gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das restierende Uranoxyduloxyd dann von neuem durch Lösen in Salpetersäure in Uranoxydnitrat verwandelt.

Eigenschaften. Das Uranoxydnitrat bildet grünlichgelbe, fluoreszierende, rhombische Prismen, welche leicht in Wasser, Alkohol und auch in Äther löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle zunächst in ihrem Kristallwasser und liefern allmählich ein basisches Salz. Erhitzt man das Uranoxydnitrat so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen, so wird Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, gebildet, welches nach dem Ausziehen des gleichzeitig entstehenden basischen Uranoxydnitrats mit Wasser als ein gelbes, amorphes Pulver zurückbleibt. Durch stärkeres Erhitzen geht das Uranoxydnitrat zunächst in rotgelbes Uranoxyd: $[UO^2]O$, und schließlich in dunkelgrünes Uranoxyduloxyd: U^3O^8, über.

Prüfung. Die chemische Reinheit des Uranoxydnitrats ergibt sich zunächst durch die trockene Beschaffenheit und die gute Ausbildung der

Kristalle. Das Salz sei in Wasser, Alkohol und Ammoniumcarbonatlösung (im Überschuß) klar löslich. Die wässerige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (fremde Metalle), noch durch Natriumacetat (Uranoxydphosphat) getrübt oder gefällt. Mit Natronlauge im Überschuß erwärmt, entwickle das Salz keinen Geruch nach Ammoniak. Geglüht, gebe das Uranoxydnitrat an Wasser nichts ab.

Uranoxydsulfat: $[UO^2]SO^4 + 3 H^2O$, ist nur schwierig kristallisierbar.

Uranoxydphosphat: $[UO^2]HPO^4$, und Uranoxydarsenat: $[UO^2]HAsO^4$, sind gelbe Niederschläge. Dieselben entstehen bei der Fällung von Uranoxydnitratlösung mit Natriumphosphat oder -arsenat.

Uranoxydcarbonat ist nur in Doppelsalzen mit Alkalicarbonaten bekannt. Letztere entstehen durch Fällung von Uranoxydnitratlösung mit Carbonaten (vgl. unten).

Die Uranoxydsalze zeichnen sich sämtlich durch eine gelbe Farbe aus, wogegen, wie bereits erwähnt, die Uranoxydulsalze grün gefärbt sind. Die löslichen Uranoxydsalze röten Lackmuspapier, bräunen dagegen Curcumapapier. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, z. B. von Zink und verdünnter Schwefelsäure, werden die Uranoxydsalze in Uranoxydulsalze übergeführt.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Lösungen der Uranoxydsalze keine Fällung, wogegen Schwefelammonium ein leicht zersetzbares, braunschwarzes Uranoxysulfid: $[UO^2]S$, abscheidet. Letztere Verbindung setzt sich nur langsam ab und geht bei Luftzutritt leicht in Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, über. In verdünnten Säuren und in Ammoniumcarbonatlösung ist das Uranoxysulfid leicht löslich. Bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt. Bleibt der durch Schwefelammonium erzeugte braunschwarze Niederschlag längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung, so wird er kristallinisch und nimmt eine rote Farbe an. Wasserstoffsuperoxyd fällt gelblichweiße Überuransäure: $UO^4 + 2H^2O$.

Ätzende Alkalien, ebenso Ammoniak, fällen aus den Uranoxydsalzen gelbes Alkaliuranat, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniumcarbonat, sowie saures Kalium- und Natriumcarbonat scheiden gelbes Uranoxyd-Alkalicarbonat ab, welches im Überschuß der Fällungsmittel leicht löslich ist, beim Kochen aber wieder abgeschieden wird.

Ferrocyankalium ruft in den Lösungen der Uranoxydsalze eine tief rotbraune Fällung von Ferrocyanuran hervor. Von Phosphorsalz und von Borax werden die Uranverbindungen in der äußeren, oxydierenden Flamme zu gelben, nach dem Erkalten gelbgrünen, in der inneren, reduzierenden Flamme zu grünen Perlen gelöst.

Urandisulfid: US^2, entsteht als schwarzgraues Pulver beim Glühen von Uran im Schwefeldampf. Über Uranylsulfid: $[UO^2]S$, siehe oben.

Uranrot. Eine Lösung von 5 g kristallisiertem Uranoxydnitrit in 100 ccm Wasser wird mit 140 ccm Kalilauge (11 g KOH : 1000) versetzt und in die Mischung H^2S bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Luft entfernt ist, wird die ausgeschiedene gelbe Verbindung $2K^2O.5UO^3.H^2S^2$ abgesogen und mit Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade, unter häufigem Umrühren, $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Das hierdurch gebildete Kaliumuranrot: $2K^2O.5UO^3.HKS^2.5H^2O$, wird mit alkalischem Wasser ausgewaschen, zwischen Ton-

platten über Ätzkalk getrocknet und dann noch mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther extrahiert. Die größeren Stücke des Kaliumuranrots ähneln den Kristallen des Kaliumpermanganats; zerrieben liefern sie ein karminrotes Pulver (Kohlschütter).

Radium, Ra.

Atomgewicht: 225 *(223,3 H = 1).*

H. Becquerel machte 1896 die Beobachtung, daß das Uran und seine Verbindungen selbsttätig und ohne Verminderung der Intensität eine eigentümliche Art von Strahlen aussenden: Uranstrahlen oder Becquerel-Strahlen. Diese Strahlen wirken auf die durch schwarzes Papier gegen Licht geschützte photographische Platte ein, bringen einen mit Baryumplatincyanür bedeckten Schirm, ähnlich wie die Röntgen-Strahlen, zur Fluoreszenz, durchdringen feste, flüssige und gasförmige Stoffe und machen letztere durch diese Durchstrahlung zu schwachen Leitern der Elektrizität (Ionisierung). Diese Beobachtungen Becquerels führten zur Auffindung der radioaktiven Substanzen durch P. und S. Curie (1898), indem sie Stoffe, welche die Eigenschaft besitzen, Becquerel-Strahlen auszusenden, als radioaktiv und den Stoff, welcher diese Strahlung verursacht, als Radium bezeichneten.

Das Radium kommt, gemeinsam mit Baryum, besonders in dem Uranpecherz von Joachimsthal in Böhmen vor und verbleibt in den Rückständen, welche bei der technischen Verarbeitung dieses Minerals auf Uranverbindungen resultieren. Aus letzteren wird es zusammen mit dem Baryum abgeschieden. Die Trennung des Baryums und Radiums erfolgt durch sehr oft wiederholte Umkristallisation der Bromide, von denen das des Radiums etwas schwerer löslich ist als das des Baryums. 10000 kg Uranpecherz liefern 0,1 bis 0,2 g Radiumbromid.

Das Chlorid, Bromid, Nitrat, Carbonat und Sulfat des Radiums entsprechen in ihren chemischen Eigenschaften den korrespondierenden Salzen des Baryums. Die Löslichkeit des Radiumchlorids und -bromids ist jedoch geringer als die der entsprechenden Baryumverbindungen. Im Laufe der Zeit färben sich die Radiumverbindungen gelb bis braun. Dieselben leuchten im Dunkeln und sind der Sitz einer fortwährenden selbsttätigen Wärmeentwickelung. Reines Radiumchlorid ist paramagnetisch. Die Luft wird in nächster Nähe von stark wirkenden Radiumpräparaten bisweilen ozonisiert.

Aus der wässerigen Lösung der Radiumsalze entwickelt sich fortwährend Wasserstoff und Sauerstoff neben einer selbstleuchtenden, als Emanation bezeichneten Gasart, die auch von den festen Radiumsalzen abgegeben wird. Diese Gasart verhält sich chemisch so indifferent wie Argon; bei —150° kann dieselbe kondensiert werden. Läßt man dieses Gas in ein Spektralrohr eingeschlossen einige Tage stehen, so verliert es seine Fähigkeit zu leuchten, nimmt eine violette Farbe an und zeigt dann das Spektrum des Heliums (Ramsay). Die Emanation scheint somit eine Umwandlung in Helium zu erfahren (s. S. 110).

Stoffe, welche in die Nähe eines Radiumsalzes gebracht werden, erlangen unter dem Einfluß der Emanation, die sich auf denselben fixiert, für längere oder kürzere Zeit ebenfalls radioaktive Eigenschaften: induzierte Radioaktivität.

Das Radium und die radioaktiven Stoffe sind als Energiequellen anzusprechen, wie aus der Entsendung der Becquerel-Strahlen, der fortwährenden Wärmeentwickelung und dem chemischen und physikalischen Verhalten her-

vorgeht. Dabei scheint sich diese radioaktive Energie kaum zu erschöpfen bzw. eine merkliche Veränderung mit der Zeit zu erleiden. Ob diese merkwürdigen Eigenschaften des Radiums auf einen Zerfall der Radiumatome zurückzuführen sind und die Emanation als ein hierbei auftretendes Spaltungsprodukt anzusehen ist, mag dahingestellt bleiben.

Der empfindlichste Nachweis des Radiums und seiner Salze beruht auf der Fähigkeit desselben, die Luft zu ionisieren und hierdurch zu einem Leiter der Elektrizität zu machen.

Die von dem Radium, bzw. dem Radiumbromid ausgesendeten Strahlen sind nicht einheitlicher Natur; dieselben werden als α-, β- und γ-Strahlen unterschieden. Die α-Strahlen werden bereits durch eine 7 cm dicke Luftschicht oder durch ein 0,1 mm dickes Aluminiumblättchen abgeschnitten; im magnetischen Felde werden sie so abgelenkt, als ob sie aus positiv geladenen, trägen Teilchen (Korpuskeln) bestünden. Die β-Strahlen besitzen ein wesentlich größeres Durchdringungsvermögen für Metalle usw., als die α-Strahlen; im magnetischen Felde verhalten sie sich so, als ob sie aus negativ geladenen, sehr beweglichen Korpuskeln bestünden. Die γ-Strahlen besitzen die größte Durchdringungsfähigkeit für Metalle (noch durch Bleiplatten von 7 cm und Eisenplatten von 19 cm); dieselben werden im magnetischen Felde nicht abgelenkt.

Die α-Strahlen verursachen vorzugsweise die Leitfähigkeit der Luft für Elektrizität (Ionisierung) und hierdurch die Entladung des Elektroskops. Die β- und γ-Strahlen üben die größere Wirkung auf die photographische Platte aus.

Auf den pflanzlichen und tierischen Organismus üben die von dem Radium ausgesandten Strahlen einen starken Einfluß aus: Pflanzen werden welk und sterben ab; kleinere Tiere werden in ihrer Entwickelung gehemmt, unter Umständen sogar getötet; auf der menschlichen Haut werden Entzündungen, Blasen oder Wunden verursacht, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Brandwunden haben. Auch auf das Auge, das Gehirn und das Rückenmark sollen Radiumstrahlen von starkem Einfluß sein.

Radioaktivität zeigen, wenn auch in sehr geringfügigem Umfange, einige Thermalwässer, bzw. der von denselben abgelagerte Schlamm (Baden-Baden, Wiesbaden, Teplitz, Fango usw.). Radioaktivität zeigt auch das Polonium, ein dem Wismut nahestehender, in dem Uranpecherz vorkommender Stoff (S. Curie). Das gleiche ist der Fall bei dem Aktinium, einem dem Thorium nahestehenden Stoffe, welcher sich auch in dem Uranpecherz, sowie in den Thormineralien (Radiothor) findet (Debierne). Das von Giesel in den Edelerden (s. S. 522) entdeckte Emanium emaniert nach Marckwald selbst nicht. Dasselbe ist nicht identisch mit dem Aktinium, steht jedoch zu demselben in genetischer Beziehung, indem das dem Lanthan folgende Emanium das dem Thorium folgende, stark emanierende Aktinium erzeugt.

Ob die Radioaktivität einiger Blei- und Selensorten nur eine induzierte (s. oben) ist, oder durch die Gegenwart besonderer emanierender Stoffe verursacht wird, ist unentschieden. Das Radium scheint ein Umwandlungsprodukt des Urans, das Radiothor des Thoriums zu sein.

Gruppe des Kupfers.

Die Gruppe des Kupfers umfaßt zwei zweiwertige, in ihrem chemischen Verhalten in mancher Beziehung einander ähnliche Elemente, das Kupfer: Cu, und das Quecksilber: Hg.

Im periodischen System (s. S. 108 und 109) bildet das Kupfer im Verein mit dem Silber und Gold, eine Nebengruppe der Gruppe I, das Quecksilber, im Verein mit dem Zink und Cadmium, eine Nebengruppe der Gruppe II. Kupfer, Silber und Gold, welche von allen Metallen die größte Dehnbarkeit und die größte Leitfähigkeit für Wärme und für Elektrizität besitzen, stehen in der Größe ihrer Atomgewichte und ihrer spezifischen Gewichte in einer ähnlichen Beziehung zu dem Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber, die je im Molekül nur ein Atom enthalten, zum Magnesium stehen:

Atomgewicht	Spezif. Gew.	Atomgewicht	Spezif. Gew.
Na . . . 23,0	0,972	Mg . . . 24,4	1,75
Cu . . . 63,6	8,94	Zn . . . 65,4	7,10
Ag . . . 108	10,50	Cd . . . 112,4	8,65
Au . . . 197,2	19,40	Hg . . . 200	13,57

Kupferchlorür und Chlorsilber sind isomorph mit dem Chlornatrium; das Kalium-Mercurisulfat: $K^2SO^4 + HgSO^4 + 6H^2O$, ist isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Magnesiums, Zinks und Cadmiums.

Kupfer, Cu.

Atomgewicht: 63,6 (*63,1 H = 1*), ein- und zweiwertig.

Geschichtliches. Das Kupfer — *Cuprum* — ist seit den ältesten Zeiten im gediegenen Zustande bekannt und zur Herstellung von Waffen, Werkzeugen und Legierungen verwendet. Die Bezeichnung Kupfer ist von der Insel Cypern, der Hauptbezugsquelle des Altertums, abgeleitet, indem man das reine Metall als *Aes cyprium*, später einfach *Cyprium* benannte woraus schließlich *Cuprum* gebildet wurde.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich in gediegenem Zustande in mächtigen Massen, besonders am Lake superior in Nordamerika. Auch in Chile, in Bolivia, in Australien, in Spanien, im Erzgebirge, in Ungarn, im Ural, in Sibirien, sowie noch an verschiedenen anderen Orten wird Kupfer im metallischen Zustande in größerer oder geringerer Reinheit gefunden. In Verbindung mit Sauerstoff kommt das Kupfer als Rotkupfererz: Cu^2O, und als Schwarzkupfererz: CuO, vor; in Verbindung mit Schwefel als Kupferglanz: Cu^2S, und als Kupferindig: CuS. In Verbindung mit anderen Schwefelmetallen tritt das Kupfer im Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^3$; im Buntkupfererz: $3Cu^2S + Fe^2S^3$, im Bournonit, in den Fahlerzen und noch in vielen anderen Mineralien auf. Von den Kupfersalzen, welche sich in der Natur vorfinden, sind die wichtigsten der Kupferlasur: $2CuCO^3 + Cu(OH)^2$, und der Malachit: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Spuren von Kupfer finden sich auch in vielen anderen Erzen, besonders in Eisenerzen, sowie in dem Erdboden überhaupt. Infolgedessen kommt das Kupfer in Spuren in manchen natürlichen Wässern (Rippoldsau, Wildungen, Wiesbaden usw.), im Meerwasser, sowie bisweilen auch im pflanzlichen und tierischen Organismus vor. Besonders

Pflanzen, welche auf Granitboden und anderen Urgesteinen wachsen, enthalten Spuren von Kupfer. In den Austern von Cornwall, in den Fledermäusen (Giunti), in der Leber von *Helix pomatia.* (Harless), in dem Blut des Rehs (Cloëz), ist Kupfer in sehr geringer Menge gefunden. In größerer Menge (5,9 Proz.) kommt es nach Church in dem roten Farbstoff der Federn des Bananenfressers (Turaco), sowie in dem Blute von *Octopus vulgaris*, welches das blau gefärbte Hämocyanin enthält (Fredericq), vor. In 1 kg normaler Ochsenleber fand K. B. Lehmann 22,5 bis 51 mg Kupfer.

Darstellung. Die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers ist je nach der Natur der verwendeten Kupfererze eine sehr verschiedene.

a) Aus gediegenem Kupfer. Die Verarbeitung des gediegenen Kupfers auf Raffinadekupfer geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Schwarzkupfers (s. S. 979).

b) Aus oxydischen Erzen. Am einfachsten gestaltet sich die Gewinnungsweise des Kupfers aus den oxydischen Erzen, dem Rotkupfererz, dem Kupferlasur und dem Malachit, indem man diese Erze einfach mit Kohle, zuweilen auch mit Kohle und Zuschlag (leicht schmelzbaren Materialien, wie Quarz, Silicaten, Flußspat usw.) in Schachtöfen (s. S. 978) zusammenschmilzt. Es resultiert hierbei Schwarzkupfer, welches alsdann noch einer weiteren Reinigung unterworfen wird (s. unten).

Die Kupfermenge, welche aus oxydischen Erzen gewonnen wird, ist im Vergleich mit den Quantitäten, welche die viel häufiger vorkommenden schwefelhaltigen Erze liefern, verhältnismäßig nur eine geringe.

c) Aus schwefelhaltigen Erzen. Bei weitem schwieriger und komplizierter als aus den oxydischen Erzen ist die Gewinnung des Kupfers aus seinen schwefelhaltigen Mineralien, hauptsächlich dem Kupferkies und dem Kupferschiefer, einem tonartigen, bituminösen Gesteine, welches kleinere und größere Mengen von Kupferkies, Buntkupfererz und anderen Kupferverbindungen neben Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelsilber usw. enthält.

Letztere Kupfererze werden zunächst geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um dieselben aufzulockern und von Wasser, Schwefel, Arsen und Antimon zum größten Teile zu befreien. Von dem Schwefel wird nur ein Teil durch Rösten entfernt, damit das Kupfer beim Schmelzen des Röstproduktes vollständig in Cu^2S übergehen kann. Diese Operation wird in England, wo besonders ein Gemisch von Kupferkies und Eisenkies zur Verarbeitung gelangt, in Flammenöfen oder Schachtöfen, welche eine Verwendung des gebildeten Schwefligsäureanhydrids zur Schwefelsäurefabrikation ermöglichen, ausgeführt. In Mansfeld, wo nur Kupferschiefer verwendet wird, wird die Röstung meist in großen Haufen, die auf einer Unterlage von Reisig aufgeschüttet sind, vollzogen. In letzterem Falle wirken die in den Kupferschiefern enthaltenen organischen Stoffe als Brennmaterial mit. Das in den Erzen vorhandene Schwefeleisen wird durch diesen Röstprozeß der Hauptmenge nach in Eisenoxyd verwandelt, während das Schwefelkupfer nur sehr unvollständig oxydiert wird. Schmilzt man nach dem Rösten die Masse mit kieselsäurehaltigem Zuschlag und Schlacken von der unten beschriebenen Schwarzkupferarbeit (Schwarzkupferschlacken) in Schachtöfen zusammen, so geht der größte Teil des Eisens, nicht aber das Kupfer, in die Schlacke hinein. Diese Erscheinung basiert einesteils auf dem Umstande, daß das bei dem Röstprozesse

gebildete Kupferoxyd sich mit dem noch unzersetzt gebliebenen Schwef eisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt:

$$6CuO + 4FeS = 3Cu^2S + 4FeO + SO^2,$$

anderenteils darauf, daß von der Schlacke keine Schwefelmetalle, sonder nur oxydische Verbindungen aufgenommen werden. Bei diesem Schmel

Fig. 161.

Fig. 162.

prozesse sammelt sich unter der Schlacke (Rohschlacke) eine schwarze, ge schmolzene Masse: der Kupferstein, an, welcher als wesentlichen Bestand teil Schwefelkupfer neben kleineren oder größeren Mengen von Schwefel eisen und anderen Stoffen enthält. Fig. 161 illustriert einen Mansfelde Schachtofen, dessen aus feuerfestem Material (*d*, *d*) hergestellter Schacht (*a*



nach Art der Eisenhohöfen (s. S. 801) auf Säulen ruht. Durch die oberhalb *b* befindlichen Öffnungen wird die Gebläseluft eingeführt (s. auch Fig. 162). Die gebildete Schlacke fließt nach der einen Seite (*b*), der Kupferstein nach der anderen Seite (*c*) ab (Fig. 161 u. 162).

Um den Kupferstein, welcher etwa 32 bis 35 Proz. Kupfer enthält, von Schwefel zu befreien und die Menge des darin enthaltenen Kupfers zu vermehren, wird derselbe von neuem geröstet und abermals in einem Flammen- oder Schachtofen mit einem Zusatz von Rohschlacke geschmolzen. Letzterer Prozeß wird als Spur- oder Konzentrationsarbeit bezeichnet, die dabei resultierende geschmolzene Kupfermasse pflegt Spur- oder Konzentrationsstein genannt zu werden. Der Spur- oder Konzentrationsstein enthält etwa 60 bis 65 Proz. Kupfer im wesentlichen als Kupfersulfür: Cu^2S, neben Schwefelverbindungen des Eisens, des Bleies, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und häufig auch des Silbers.

Sind die Spur- oder Konzentrationssteine silberhaltig, so werden sie bisweilen vor der weiteren Verarbeitung davon befreit. Letzteres geschah früher in Mansfeld meist nach dem Verfahren von Ziervogel. Gegenwärtig erfolgt die Entsilberung zum größten Teil auf elektrolytischem Wege, unter Anwendung von Schwarzkupfer (s. Silber). Nach dem Verfahren von Ziervogel wird der fein gemahlene Spurstein abermals geröstet und alsdann das hierbei, neben Kupfersulfat, gebildete Silbersulfat mit heißem Wasser extrahiert. Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer abgeschieden. Als Nebenprodukt wird aus den entsilberten Lösungen durch Eindampfen und Auskristallisierenlassen Kupfersulfat gewonnen.

Der nach der Extraktion des Silbers verbliebene Rückstand oder, wenn zur Entsilberung erst das Schwarzkupfer Verwendung findet, der von neuem geröstete Spur- oder Konzentrationsstein, Produkte, welche im wesentlichen Oxyde des Kupfers und Eisens neben Schwefelkupfer enthalten, werden zur weiteren Verarbeitung auf Kupfer nochmals mit Schlacke vom Kupfersteinschmelzen (Rohschlacke) zusammengeschmolzen, wobei das vorhandene Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und metallischem Kupfer in Wechselwirkung tritt:

$$2\,CuO + Cu^2S = 4\,Cu + SO^2.$$

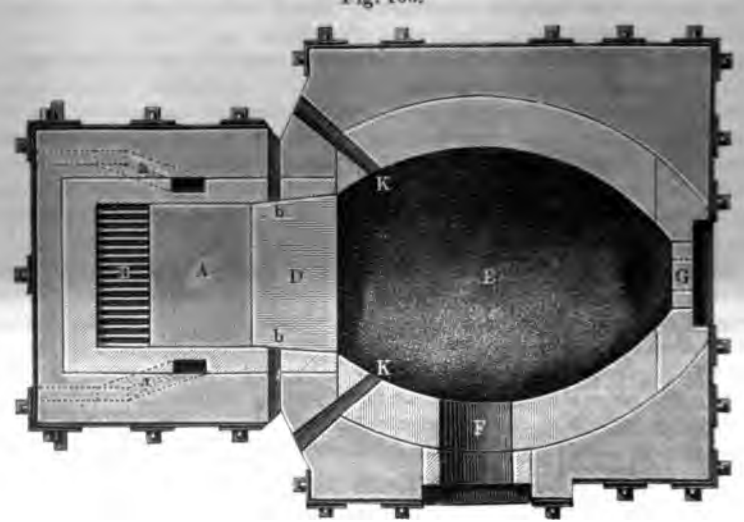
Das auf diese Weise gewonnene Produkt, welches 90 bis 95 Proz. metallischen Kupfers neben kleinen Mengen von Schwefelkupfer und wenig Eisen, Blei, Zink, Kobalt, Nickel enthält, wird als Roh- oder Schwarzkupfer bezeichnet.

In England und in Amerika führt man nach dem Verfahren von Manhés den Kupferstein (s. oben) zum Teil dadurch direkt in Schwarzkupfer über, daß man denselben im geschmolzenen Zustande in den Bessemer-Konvertor (s. S. 806) bringt und einen erhitzten Luftstrom durchpreßt, wobei man jedoch darauf Bedacht nimmt, daß dieser Luftstrom nur durch den geschmolzenen Kupferstein, nicht dagegen durch das gebildete Kupfer hindurchgeht. Das auf diese Weise gewonnene Schwarzkupfer wird alsdann weiter elektrolytisch gereinigt.

Um das Schwarzkupfer von den fremden Beimengungen zu befreien, wird dasselbe in Flammenöfen mittels Regenerativgas geschmolzen. Fig. 163 (a. f. S.) illustriert einen Mansfelder Gasflammofen: *E* ist der Herd, auf welchem das Schwarzkupfer geschmolzen wird; *K*, *K* sind Kanäle, durch die die Oxydationsluft von außen zutritt. *A* ist der Gasgenerator, *B* der Feuerungsrost, *D* die Feuerbrücke; *F* ist das Einsatztor zum Einbringen des Schwarz-

kupfers; *G* das Arbeitstor; *b, b* sind Kanäle zur Zufuhr der Verbrennungsluft. Nachdem das Schwarzkupfer in den Ofen eingebracht (etwa 100 Ztr.), werden die Tore und Kanäle (*K, K*) geschlossen, bis das Kupfer geschmolzen ist. Hierauf öffnet man die Kanäle (*K, K*) und hebt die Tore etwas, damit die durchstreichende Luft eine oxydierende Wirkung auf das Metall ausübt. Hierdurch wird aller Schwefel in Gestalt von Schwefligsäureanhydrid entfernt, während die noch vorhandenen fremden Metalle teils in Oxyde, teils in Silicate (durch die Kieselsäure der Herdmasse) verwandelt werden und so von der Oberfläche des geschmolzenen Metalls durch das Arbeitstor *G* leicht entfernt werden können. Bei dieser Operation, welche als das **Garmachen** des Kupfers bezeichnet wird, nimmt jedoch das geschmolzene Metall etwas Kupferoxydul, gebildet durch teilweise Oxydation desselben, auf. Letzteres pflegt durch Zusatz von etwas Holzkohlenpulver oder durch Umrühren des geschmolzenen Metalls mit einer Stange von frischem Birkenholz entfernt

Fig. 163.



zu werden. Letztere Operation, als deren Endprodukt das **raffinierte Kupfer** oder reines **Raffinadekupfer** mit einem Gehalt von 99 bis 99,5 Proz. reinem Kupfer resultiert, wird als das **Schäumen** oder **Polen** des Kupfers bezeichnet.

Als **Rosetten-** oder **Scheibenkupfer** bezeichnet man die dünnen, scheibenförmig erstarrten Metallmassen, welche sich durch Aufspritzen von Wasser auf die Oberfläche des etwas abgekühlten, geschmolzenen Kupfers bilden und von demselben nach und nach abgenommen werden, bis alles geschmolzene Kupfer in Scheiben verwandelt ist.

d) **Auf nassem, hydrometallurgischem Wege.** Die Methode der Abscheidung des Kupfers aus Lösungen: **Zementation**, beruht auf der Fällbarkeit desselben durch metallisches Eisen. Derartige, meist Kupfersulfat enthaltende Lösungen kommen teils fertig gebildet als **Gruben-** oder **Zementwässer** vor, teils werden dieselben künstlich erzeugt durch Behandeln von kupferarmen, oxydierten Erzen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder mit Eisenchloridlösung oder auch durch wiederholtes Rösten schwefelhaltiger Kupfererze und Extrahieren des dabei gebildeten Kupfer-

sulfats mit Wasser. Auch die zur Schwefelsäurefabrikation verwendeten, abgerösteten Schwefelkiese, welche 2 bis 3 Proz. Kupfer enthalten, werden in England derartig auf Kupfer verarbeitet, daß man dieselben mit 12 bis 15 Proz. grob gemahlenem Steinsalz mischt, dann in Flammenöfen bei dunkler Rotglut calciniert, hierauf das gebildete Kupferchlorid mit Wasser extrahiert und schließlich das Kupfer aus dieser Lösung durch Eisen abscheidet.

Das gefällte, metallische Kupfer wird je nach seiner Beschaffenheit noch einer verschiedenartigen weiteren Behandlung unterworfen. Die reineren Produkte werden gewöhnlich, nach mechanischer Reinigung durch Sieben, Waschen oder Schlämmen, direkt auf Raffinadekupfer oder auf Kupfervitriol verarbeitet, die unreineren Zementkupfer dagegen zu Kupferstein oder Schwarzkupfer verschmolzen.

e) Auf elektrolytischem Wege. Die in den Werken von Siemens und Halske zu Martinikenfelde bei Berlin der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol, die mit Schwefelsäure angesäuert ist. Als Anoden dienen präparierte Kohlenstäbe, die in großer Zahl durch gut isolierte Bleiumgüsse zu einem System von 1,6 m Länge und 0,4 m Breite verbunden sind. Diese Systeme liegen auf dem Boden eines flachen Holzkastens. Darüber befindet sich ein Leinwandrahmen, welcher die Zersetzungszelle in zwei Räume, den unteren Anodenraum und den oberen Kathodenraum, teilt. Im Kathodenraum liegen, die ganze Fläche des Bodens bedeckend, als Kathoden, mit Kupferblech beschlagene Holzplatten, an denen sich das durch einen starken, durch Dynamomaschinen erzeugten Strom abgeschiedene Kupfer niederschlägt.

Bei der Elektrolyse obiger Eisen- und Kupfervitriollösung, welche ununterbrochen dem Kathodenraum zugeführt wird, entsteht Kupfer und neutrales Eisenoxydsulfat. Letzteres sinkt wegen seines hohen spezifischen Gewichts zu den Kohlenstabsystemen nieder und wird am Boden der Zersetzungszellen abgelassen. Diese Eisenoxydsulfatlösung dient zur Extraktion von neuen Mengen der schwach gerösteten und dann fein gemahlenen Kupfererze. Bei etwa 90° C werden durch dieselbe Schwefelkupfer und auch metallisches Kupfer als Kupfervitriol gelöst, während Eisenoxydulsulfat zurückgebildet wird. Die auf diese Weise erzielte Kupfer- und Eisenvitriollösung wird alsdann, nach dem Klären, direkt wieder dem Kathodenraume der Zersetzungszelle zugeführt, so daß ein ununterbrochener Betrieb stattfindet.

Bei dem Höpfnerschen Verfahren dient zur Extraktion der kupferhaltigen Erze eine Lösung von Kupferchlorid und Chlornatrium, bzw. Chlorcalcium. Das in den Erzen enthaltene Kupfersulfür: Cu^2S, geht hierbei in Kupferchlorür: $CuCl$, das Schwefelsilber: Ag^2S, in Chlorsilber: $AgCl$, über, die beide durch das Chlornatrium, bzw. Chlorcalcium in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird hierauf zunächst das Silber durch eingestellte Kupferstreifen ausgefällt und nach dessen Trennung dann die Flüssigkeit, unter Anwendung eines Diaphragmas, der Elektrolyse unterworfen. An der aus Holzplatten, die mit Kupferblech beschlagen sind, bestehenden Kathode wird aus dem $CuCl$ Kupfer ausgeschieden, während an der aus Kohleplatten bestehenden Anode durch das dort abgespaltene Chlor, wieder Kupferchlorid: $CuCl^2$, gebildet wird. Ist die Ausscheidung von Kupfer an der Kathode beendet, so dient die restierende Flüssigkeit von neuem zur Extraktion von Kupfererzen.

Über eine weitere Methode der Kupfergewinnung auf elektrolytischem Wege s. Silber.

Chemisch reines Kupfer wird erhalten durch Erhitzen von chemisch reinem Kupferoxyd in einem Strome von Kohlenoxydgas und Erkaltenlassen des reduzierten Metalls in einem Strome desselben Gases. Auch durch Elektrolyse der wässerigen Lösung von reinem Kupfervitriol mittels Platinelektroden läßt sich chemisch reines Kupfer gewinnen.

Um das Kupfer in sehr feiner Verteilung, in Gestalt eines matten, roten Pulvers, zu erhalten, erwärmt man reine, salzsäurehaltige Kupfervitriollösung mit reinem metallischem Zink.

Eigenschaften. Das metallische Kupfer ist ein hartes, stark glänzendes, politurfähiges, zähes, sehr dehnbares Metall von eigentümlich gelbroter Farbe. In der Leitfähigkeit für Elektrizität übertrifft das Kupfer, mit Ausnahme des Silbers, alle anderen leicht zugänglichen Metalle. Das spezifische Gewicht desselben beträgt in kristallisiertem Zustande 8,94. Es schmilzt bei einer Temperatur von 1200 bis 1300° (nach J. Violle bei 1054° C), also schwerer als Silber, leichter als Gold, und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Das flüssige Kupfer besitzt die Fähigkeit, verschiedene Gase zu absorbieren, welche beim Erkalten wieder unter Zischen und Spritzen entweichen — Spratzen des Kupfers. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens ist das Kupfer flüchtig. Das natürlich vorkommende, zuweilen auch das hüttenmännisch gewonnene Kupfer findet sich in Kristallen des regulären Systems (Würfel oder Oktaeder). Obschon das Kupfer eine beträchtliche Härte besitzt, so zeichnet es sich doch auch gleichzeitig durch eine große Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu feinen Blättchen auswalzen und zu dünnem Draht ausziehen läßt. In dünnen Blättchen läßt es das Licht mit bläulichgrüner Farbe durch. Der Bruch des Metalls ist ein hakiger, nach dem Schmieden jedoch mehr ein sehniger.

An trockener Luft erleidet das metallische Kupfer keine Veränderung; an feuchter Luft bedeckt es sich allmählich mit einer grünen Schicht von Basisch-Kupfercarbonat. Jener Überzug: Kupferrost, Patina, welcher fälschlicherweise gewöhnlich als Grünspan bezeichnet wird (der eigentliche Grünspan besteht aus Basisch-Kupferacetat), bildet sich schneller, wenn man das Kupfer mit Wasser befeuchtet. Das Wasser selbst erleidet dabei keine Zersetzung, indem selbst bei Weißglut kaum eine Zerlegung desselben stattfindet. Wird das Kupfer an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, so bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, welche beim Hämmern in Blättern abspringt und daher als Kupferhammerschlag bezeichnet wird. Letzterer enthält außer Kupferoxyd immer noch etwas metallisches Kupfer und etwas Kupferoxydul.

Bei Luftabschluß ist das Kupfer in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslich, wogegen es bei Luftzutritt oder in Berührung mit anderen Metallen, wie z. B. Platin, schon in der Kälte von jenen verdünnten Säuren allmählich gelöst wird. Auch andere schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, Kohlensäure, greifen das Kupfer

bei Gegenwart von Luft an. Ebenso wirkt Ammoniak, sowie eine Lösung von Chlornatrium und von anderen Salzen bei hinreichendem Luftzutritt korrodierend auf metallisches Kupfer ein.

Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst das Kupfer unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Kupfersulfat auf:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O.$$

Leichter noch als durch Schwefelsäure wird das Kupfer durch Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Kupfernitrat gelöst:

$$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO.$$

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein- und zweiwertiges Element auftritt. In den Oxyd- oder Cupriverbindungen sind ein oder mehrere Atome des zweiwertigen Elementes enthalten, wogegen das Kupfer in den Oxydul- oder Cuproverbindungen als Einzelatom einwertig auftritt[1]:

Oxyd- oder Cupriverbindungen:	Oxydul- oder Cuproverbindungen:
Cu=O	$\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}>O$
Kupferoxyd	Kupferoxydul
$Cu<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	Cu—Cl
Kupferchlorid	Kupferchlorür.

Die Cuprisalze sind im wasserfreien Zustande weiß, im wasserhaltigen grün oder blau gefärbt. Dieselben wirken als Gifte. In Wasser sind die Kupfersalze nur zum Teil löslich, die darin unlöslichen werden von freien Säuren, von Ammoniakflüssigkeit und von Ammoniumcarbonatlösung gelöst. Die in Wasser löslichen Kupfersalze liefern meist blau gefärbte, zweiwertige Cupriionen: $Cu^{\cdot\cdot}$; sie besitzen infolge hydrolytischer Spaltbarkeit saure Reaktion. Der Geschmack der löslichen Cuprisalze ist ein unangenehm metallischer. Die Cuprisalze erinnern in der Zusammensetzung und in manchen Eigenschaften an die des Zinks.

Die Cuprosalze scheinen farblose, und zwar einwertige Cuproionen: $Cu^{\cdot}$, zu liefern. Dieselben erinnern in den Löslichkeitsverhältnissen, besonders in den Halogenverbindungen, an die Verbindungen des Silbers. Die Beständigkeit der Cuproverbindungen ist im Vergleich zu den Cupriverbindungen nur eine geringe; sie gehen unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, zum Teil auch durch freiwilligen Zerfall (unter Abscheidung von Kupfermetall) in Cupriverbindungen über.

Die Cupri- und die Cuproverbindungen neigen zur Bildung komplexer, kupferhaltiger Ionen.

---

[1] Man betrachtete früher, entsprechend der Dampfdichte des Kupferchlorürs (s. dort), das Kupfer auch in den Cuproverbindungen als zweiwertig und nahm daher an, daß in denselben je der zweiwertige Cuprokomplex: —Cu—Cu—, enthalten sei. Nach den Untersuchungen von Bodländer und Storbeck ist jedoch das Cuproion $Cu^{\cdot}$, entsprechend dem Silberion $Ag^{\cdot}$, nur einwertig.

Erkennung. Die Verbindungen des Kupfers kennzeichnen sich zunächst durch die intensiv blaue Farbe, mit welcher sie meist von Ammoniakflüssigkeit und von Ammoniumcarbonatlösung aufgelöst werden. Sie zeigen ferner folgende gemeinsame Merkmale: Schmilzt man eine Kupferverbindung, gemengt mit Soda, auf Kohle in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme, so bilden sich kupferrote Metallflitter oder Metallkörner, von denen sich selbst sehr kleine Mengen noch auffinden lassen, wenn man die Schmelze zerreibt und mit Wasser aufweicht.

Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der äußeren, oxydierenden Lötrohrflamme schön grün gefärbt. In der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme wird die Perle allmählich undurchsichtig und nimmt eine rotbraune Farbe an von ausgeschiedenem metallischem Kupfer. Die Ausscheidung von Kupfer wird durch Zusatz von etwas Stanniol gefördert. Fügt man der grün gefärbten Phosphorsalzperle etwas Chlornatrium zu, so erscheint die äußere Lötrohrflamme schön blaugrün gefärbt. Die Boraxperle nimmt durch Zusatz einer Kupferverbindung in der äußeren, oxydierenden Lötrohrflamme eine grüne, beim Erkalten blau werdende Färbung an, welche in der inneren, reduzierenden Lötrohrflamme ebenfalls wieder verschwindet, indem die Perle sich braunrot infolge Ausscheidung von reduziertem Kupfer färbt.

Die Lösungen der Kupferverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung (Schwefelammonium) als blauschwarzes Kupfersulfid: CuS, gefällt, welches in Salzsäure, in Schwefelkalium- und in Schwefelnatriumlösung unlöslich ist. Von Schwefelammonium, besonders von gelbem, wird das Kupfersulfid in kleiner Menge als Kupfersulfid-Schwefelammonium: $2CuS + (NH^4)^2S^5$, gelöst. Heiße Salpetersäure löst das Schwefelkupfer als salpetersaures Salz: $Cu(NO^3)^2$; Cyankalium verwandelt es in lösliches, farbloses Kupfercyanür-Cyankalium: $Cu(CN) + KCN$.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues Kupferhydroxyd: $Cu(OH)^2$, ab, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Die Gegenwart von Zucker, Weinsäure und noch verschiedenen anderen organischen Verbindungen verhindert, infolge Bildung komplexer, kupferhaltiger Ionen, die Fällung. Kocht man den blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd mit überschüssigem Alkali, so geht er unter Wasserabgabe in schwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd: $3CuO + H^2O$, über. Kalium- und Natriumcarbonat scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues Basisch-Kupfercarbonat ab. Ammoniakflüssigkeit fällt anfänglich grünlichblaues, basisches Salz, welches sich in einem Überschuß des Fällungsmittels, selbst bei Anwesenheit von sehr kleinen Kupfermengen, unter Bildung komplexer Cupri-Ammoniakionen: $Cu(NH^3)^{4\cdot\cdot}$, mit intensiv lasurblauer Farbe wieder löst. Ammoniumcarbonatlösung verhält sich ähnlich.

Fügt man zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Kupfersalzes Cyankalium, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag

von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4$, welcher sich in einem Überschuß von Cyankalium zu farblosem Kupfercyanür-Cyankalium: $Cu(CN) + KCN$, löst. Aus letzterer Lösung, welche komplexe Cuprocyan-Anionen enthält, ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar. *Ferrocyankalium* fällt aus Kupfersalzlösungen braunrotes Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6$, welches unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit ist.

Metallisches *Eisen* und *Zink* scheiden das Kupfer aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von freier Salzsäure, als Metall ab.

Handelt es sich um den Nachweis von Kupfer bei Gegenwart von organischen Substanzen — *in toxikologischen Fällen* —, so wird man die zu prüfende Masse entweder einäschern und den Rückstand mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat extrahieren, oder man wird dieselbe im zerkleinerten Zustande mittels Salzsäure und Kaliumchlorat oxydieren (s. S. 396). Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene klare, *nicht zu saure*, nötigenfalls mit Ammoniak annähernd neutralisierte Lösung sättige man, nach genügender Verdünnung, mit Schwefelwasserstoffgas, filtriere den nach mehrstündigem Stehen entstandenen Niederschlag durch ein kleines Filter ab und wasche ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, gut bedeckt, aus. Hierauf werde der Niederschlag in heißer, verdünnter Salpetersäure (bei kleinen Mengen durch direktes Auftropfen) gelöst und die erzielte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Bei Anwesenheit von Kupfer hinterbleibt hierbei ein mehr oder minder blau gefärbter Rückstand von Kupfernitrat, welcher nach dem Aufweichen mit wenig Wasser zum weiteren Nachweis Verwendung findet. Letzterer geschieht am geeignetsten in folgender Weise:

a) In eine kleine Probe der schwach sauren, kupferhaltigen Lösung werde ein blanker Eisendraht eingetaucht. Bei Anwesenheit von Kupfer überzieht sich derselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einer rotbraunen Schicht von metallischem Kupfer.

b) Eine kleine Menge der zu prüfenden, schwach sauren Flüssigkeit werde in ein Platinschälchen (Tiegeldeckel) gebracht und alsdann in dieselbe ein kleines Körnchen metallisches Zink, welches das Platin berühren muß, gelegt. Die Anwesenheit der kleinsten Kupfermengen macht sich alsdann durch einen rotbraunen Überzug bemerkbar, welcher sich *allmählich* nach kürzerer oder längerer Zeit auf dem Platin ablagert.

Zur weiteren Erkennung des Kupfers benutze man das im vorstehenden erörterte Verhalten gegen Ammoniak- und Ferrocyankaliumlösung.

Um Kupfer in Flüssigkeiten, wie im *Wein*, *Bier*, *Essig* usw., nachzuweisen, dampfe man dieselben mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein und prüfe letztere Flüssigkeit direkt, wie oben unter a) und b) erörtert ist.

Soll Kupfer in konsistenteren Untersuchungsobjekten, wie z. B. in *Extrakten*, *Latwergen*, *Früchten*, *Gurken*, *Bohnen*, *Brot*, nachgewiesen werden, so verwandle man dieselben zunächst durch Zerkleinern und Anrühren mit Wasser zu einem homogenen, dünnen Brei, füge alsdann etwas Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat zu und erwärme, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist. Die auf diese Weise resultierende Masse prüfe man mittels eines hineingestellten Eisenstabes auf Kupfer, oder man bringe dieselbe in ein Platingefäß und stelle einen Zinkstab hinein. Bei Anwesenheit von Kupfer wird nach kürzerer oder längerer Zeit sich der

Eisenstab bzw. das Platin mit einer rotbraunen Schicht von metallischem Kupfer bekleiden.

Über die Verwendung kupferhaltiger Farben für Nahrungs- und Genußmittel s. S. 408 u. f.

Quantitative Bestimmung. Die zweckmäßigste Bestimmungsmethode des Kupfers ist die, daß man dasselbe durch Schwefelwasserstoff aus nicht zu stark saurer, ammoniaksalzhaltiger Lösung in Gestalt von Kupfersulfid: CuS, abscheidet, letzteres durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür: Cu^2S, überführt und als solches zur Wägung bringt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag ist wegen der leichten Oxydierbarkeit bei möglichstem Luftabschluß zu filtrieren und mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser auszuwaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlags verbrenne man das Filter und glühe den Niederschlag mit der Asche, nach Zusatz einer kleinen Menge Schwefelpulver, im Wasserstoffstrom (s. S. 283), lasse das Schwefelkupfer darin erkalten, wäge dasselbe und wiederhole diese Operationen bis zum konstanten Gewicht. Der aus Kupfersulfür: Cu^2S, bestehende Rückstand ist nach dem Ansatze:

$$\underset{(159,2)}{Cu^2S} : \underset{(127,2)}{2\,Cu} = \text{gefundene Menge } Cu^2S : x$$

auf Kupfer zu berechnen.

Weniger genau als vorstehende Bestimmungsmethode ist die Wägung des Kupfers als Kupferoxyd: CuO. Um das Kupfer als Kupferoxyd zu bestimmen, werde die verdünnte, ammoniaksalzfreie Kupferlösung in einer gut glasierten Porzellan- oder besser in einer Silber- oder Platinschale vorsichtig bis zum Kochen erhitzt und alsdann mit reiner, verdünnter Natronlauge in geringem Überschuß versetzt. Da der so erhaltene schwarze Niederschlag von wasserhaltigem Kupferoxyd nur schwierig durch Auswaschen von Alkalisalz vollständig befreit werden kann, so ist derselbe nach dem Absetzen und Abfiltrieren der klaren Flüssigkeit zunächst wiederholt mit Wasser auszukochen, erst dann auf das Filter zu bringen und schließlich noch mit heißem Wasser anhaltend auszuwaschen. Nach dem Trocknen werde der Niederschlag, geschützt vor der Einwirkung reduzierender Gase, stark geglüht und als Kupferoxyd: CuO, gewogen.

Aus ammoniaksalzhaltigen Kupferlösungen ist das Kupfer behufs quantitativer Bestimmung als Schwefelkupfer abzuscheiden.

Über die Trennung des Kupfers vom Zink s. S. 770, vom Nickel S. 793.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen, die jedoch sämtlich mehr oder minder der Einfachheit und Genauigkeit entbehren, an die man bei sonstigen maßanalytischen Methoden gewöhnt ist. In den Hüttenlaboratorien pflegt das Kupfer meist auf elektrolytischem Wege bestimmt zu werden. Die zweckmäßigste maßanalytische Methode ist vielleicht die von Volhard, welche auf der Anwendung von $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonium- und $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung beruht (siehe Silber). Zu diesem Zwecke erhitze man die zu bestimmende Kupferlösung, welche freie Säure, aber nicht im starken Überschuß, enthalten darf, in einem 250 ccm-Kolben zum Kochen, setze schweflige Säure zu, bis die Mischung stark danach riecht, und füge unter Umschwenken $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung im Überschuß zu. Letztere bewirkt beim Einfallen zunächst eine dunkelgrüne Färbung, welche jedoch beim Umschwenken, unter Abscheidung von weißem Rhodankupfer, verschwindet. Man lasse von der Rhodanlösung so lange zufließen, bis an der Einfallstelle keine Farbenänderung mehr auftritt, und füge dann noch einige Cubikcentimeter Rhodan-

lösung als Überschuß zu. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke auf, lasse absetzen, filtriere durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß und verwende von dem Filtrat 50 ccm zur Rücktitration des Rhodanüberschusses mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Zu diesem Zwecke bringe man die 50 ccm der von Kupfer befreiten rhodanhaltigen Lösung in einen 100 ccm-Kolben, füge 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (bzw. einen Überschuß davon) zu, fülle mit Wasser zur Marke auf und filtriere die Mischung nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß. Von diesem Filtrat verwende man 50 ccm (= 25 ccm der ursprünglichen Lösung) und bestimme darin den Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung, unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator. Aus der Menge der hierbei verbrauchten Rhodanammoniumlösung läßt sich der Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und hieraus indirekt auch der an Rhodanammoniumlösung berechnen, welcher zur Ausfällung des Kupfers ursprünglich verwendet war.

Angenommen, man habe 0,412 g Messing gelöst, diese Lösung mit 70 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (s. Silber) versetzt und die Mischung dann auf 250 ccm aufgefüllt (I). Von dieser Lösung (I) seien 50 ccm mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt und dann auf 100 ccm aufgefüllt worden. Nach dem Filtrieren seien hiervon 50 ccm (= 25 ccm der Lösung I) abgemessen und mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung titriert worden, wozu 8,2 ccm verbraucht sein mögen. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht, so beträgt der Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung in 25 ccm der Lösung I: $10 - 8,2 = 1,8$ ccm, für die Gesamtmenge von 250 ccm also 18 ccm. Zur Abscheidung des Kupfers aus 0,412 g des angewendeten Messings waren somit $70 - 18 = 52$ ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung erforderlich. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung = 0,0076 g $CNS . NH^4$ entspricht aber 0,00636 g Kupfer, die angewendeten 0,412 g Messing enthielten also $52 \times 0,00636 = 0,33072$ g oder 80,27 Proz. Cu.

Metallisches Kupfer oder Kupferlegierungen löst man behufs quantitativer Bestimmung des Kupfergehaltes in Salpetersäure, verjagt dann die Salpetersäure durch Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volum und verfährt hierauf, wie oben erörtert ist.

Bei Gegenwart von Eisen, welches in Kupferlegierungen meist vorhanden ist, ist bei der maßanalytischen Bestimmung nach Volhard der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kupfers durch die Rhodanlösung an dem Ausbleiben der erwähnten Farbenänderung an der Einfallstelle nicht zu erkennen, da auch nach vollständiger Ausfällung des Kupfers durch weiteren Zusatz von Rhodanlösung noch eine dunkle, beim Umschwenken wieder verschwindende Färbung eintritt. In diesem Falle überzeugt man sich von der Ausfällung des Kupfers dadurch, daß man nach dem Absetzen eine Probe der nur noch wenig trüben Flüssigkeit in ein Reagenzglas abgießt, noch einen Tropfen Rhodanlösung aus der Bürette zusetzt und gelinde erwärmt. Entsteht keine Trübung mehr, so vereinigt man die Flüssigkeit mit der Hauptmenge und verfährt mit letzterer, wie oben erörtert ist. Tritt dagegen von neuem eine Trübung ein, so ist die Gesamtmenge der Kupferlösung mit noch mehr Rhodanlösung zu versetzen.

Um sehr kleine Mengen von Kupfer, z. B. in Nahrungs- und Genußmitteln, annähernd quantitativ zu bestimmen, bedient man sich des kolorimetrischen Verfahrens (vgl. S. 164). Zu diesem Zwecke scheidet man aus einer genau gewogenen Menge des gleichmäßig gemischten Untersuchungsmaterials das Kupfer als Schwefelkupfer ab, führt dieses in

Kupfernitrat über (vgl. S. 985), löst den Verdampfungsrückstand in 10 ccm Wasser und versetzt die filtrierte Lösung in einem etwa 1 cm weiten Gläschen mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. Die hierbei auftretende Blaufärbung vergleiche man gegen einen weißen Untergrund mit der, welche Lösungen mit einem Gehalt von 0,2 bis 1 mg Kupfer (als Kupfernitrat abgewogen) in 10 ccm Wasser nach Zusatz von 1 ccm Ammoniakflüssigkeit unter den gleichen Versuchsbedingungen zeigen.

Bei Kupfermengen von 0,02 bis 0,2 mg ist die durch Ammoniakflüssigkeit hervorgerufene Blaufärbung für den kolorimetrischen Vergleich zu gering. Man säuere daher die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit mit 1 ccm Eisessig an, füge 1 ccm einer frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung (1:100) zu und vergleiche die auftretende Rotfärbung mit der, welche Kupferlösungen mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,2 mg Cu unter den gleichen Versuchsbedingungen zeigen.

In dem Kupfersulfat läßt sich bei Abwesenheit von Eisen und Arsen das Kupfer auch jodometrisch unter Einhaltung folgender Bedingungen bestimmen: etwa 0,6 g Kupfersulfat (genau gewogen) werden in einer Glasstöpselflasche in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit 5 ccm Schwefelsäure (1:1) und 2 g festen Jodkaliums versetzt und unter öfterem Umschütteln 2 Minuten lang stehen gelassen. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod unter Umschwenken mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert, und zwar so, daß man davon zunächst bis zur blaßgelben Färbung zufügt, hierauf etwas Stärkelösung zusetzt und dann tropfenweise bis zum Verschwinden der Blaufärbung von der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung weiter zufließen läßt. Unter diesen Bedingungen entsprechen 127 g Jod 63,6 g Kupfer (de Haën, Moser):

$$\underset{(63{,}6\,Cu)}{CuSO^4} + 2KJ = CuJ + \underset{(127)}{J} + K^2SO^4,$$

oder 1 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0127 g Jod = 0,00636 g Cu.

Neusilber, Messing. Da durch die Gegenwart von Nickel und Zink die obige Bestimmungsmethode nicht beeinträchtigt wird, so kann dieselbe auch zur Bestimmung des Kupfers im Neusilber und im Messing dienen. Man löse etwa 0,3 g davon (genau gewogen) in der 12 fachen Menge Salpetersäure von 25 Proz., füge 5 ccm Schwefelsäure (1:1) zu und dampfe die Mischung im Wasserbade ein, bis der Geruch nach Salpetersäure vollständig verschwunden ist. Hierauf löse man den Rückstand in 50 ccm Wasser und verfahre, wie oben angegeben ist.

Prüfung des Kupfers. Das metallische Kupfer findet sich im Handel als raffiniertes Kupfer in großer Reinheit, indem darin gewöhnlich nur wenig mehr als 0,5 Proz. anderer Metalle, wie Nickel, Eisen, Blei, Silber, enthalten sind. Zuweilen ist das Kupfer jedoch durch Arsen verunreinigt, es ist daher in gewissen Fällen von Wichtigkeit, sich von der An- oder Abwesenheit desselben zu überzeugen. Zu diesem Behufe verfahre man in folgender Weise:

5 bis 6 g des zu prüfenden Kupfers werden im möglichst zerkleinerten Zustande in einem Kölbchen, welches mit einem langen (60 bis 80 cm), absteigenden Rohre oder mit einer anderen Kühlvorrichtung versehen ist, mit einem Gemisch aus der achtfachen Menge offizineller Eisenchloridlösung (*Liquor ferri sesquichlorati*) und der vierfachen Menge offizineller Salzsäure (von 25 Proz. HCl) der Destillation unterworfen und das Destillat in einem gut gekühlten Kolben aufgefangen. Die Destillation ist bis auf ein mög-

lichst kleines Volum des Rückstandes fortzusetzen, da das vorhandene Arsen hauptsächlich erst gegen Ende derselben übergeht.

Durch die Einwirkung des Eisenchlorids wird das Kupfer in Lösung übergeführt und das in demselben vorhandene Arsen als Chlorarsen verflüchtigt, letzteres kann daher in dem Destillate durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Der Nachweis anderer metallischer Verunreinigungen des Kupfers geschieht im wesentlichen nach den Regeln der qualitativen Analyse.

Anwendung. Wegen seiner Zähigkeit und Festigkeit findet das metallische Kupfer eine ausgedehnte technische Verwendung. So z. B. zur Herstellung von Kesseln, Geschirren, Destillierblasen, Röhren, Maschinenteilen, ferner als Material zur Bedachung von Gebäuden, zum Beschlag von Schiffen, zum Prägen von Münzen usw. Sein vortreffliches Leitungsvermögen für Elektrizität macht das Kupfer geeignet zur Herstellung von Leitungsdrähten, Kabeln usw.

Eine fast gleiche technische Wichtigkeit wie das Kupfer selbst besitzen auch die Legierungen desselben mit anderen Metallen. Vermöge seiner Zähigkeit und Dehnbarkeit eignet sich Kupfer wohl zur Verarbeitung durch Hämmern, dagegen läßt es sich nicht direkt zur Herstellung von Gußwaren benutzen. Wie bereits oben erwähnt, besitzt das geschmolzene Kupfer die Fähigkeit, Gase zu absorbieren und dieselben beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder abzugeben. Infolgedessen erhält das gegossene Kupfer eine blasige Beschaffenheit, welche es zur weiteren, direkten Verwendung unbrauchbar macht. Diese für den Guß nachteilige Eigenschaft des Kupfers geht vollständig verloren, wenn dasselbe mit anderen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, zusammengeschmolzen, legiert wird. Die am längsten bekannte und am meisten verwendete Legierung ist das Messing, welches im wesentlichen aus Kupfer und Zink besteht. Die Mengen, welche von beiden Metallen im Messing enthalten sind, wechseln nach der Farbe der Legierung und nach der Anwendung, welche dieselbe finden soll. Im allgemeinen erteilt ein größerer Gehalt an Zink der Legierung eine hellere, gelbe Farbe, wogegen ein geringerer Zinkgehalt eine dunklere, mehr rotgelbe Färbung hervorruft. Das Messing und die demselben nahestehenden Kupferlegierungen sind härter als Kupfer, dabei aber hämmerbar, walzbar und leicht zu bearbeiten.

Die Gesamtproduktion des Kupfers betrug 1903 über 580 000 t (1 t = 1000 kg), wovon auf Amerika 320000 t entfallen.

Das gewöhnliche gelbe Messing enthält durchschnittlich 70 Tle. Kupfer auf 30 Tle. Zink. Meist fügt man demselben noch 1 bis 2 Proz. Blei zu, um dasselbe zur Bearbeitung auf der Drehbank geeigneter zu machen. Das rote Messing (Rotmetall, Similor, Tomback) enthält auf 85 Tle. Kupfer gewöhnlich 15 Tle. Zink. Als Schlaglot oder Hartlot dient eine Legierung aus 2 Tln. Messing und 1 Tl. Zink oder aus 5 Tln. Messing und 1 Tl. Zinn.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Messing haben eine Anzahl anderer Legierungen, welche wegen ihrer mehr oder minder goldähnlichen Farbe unter verschiedenen Namen zur Anwendung gelangen. Solche Legie-

rungen, welche ebenfalls aus Kupfer und Zink in wechselnden Mengenverhältnissen bestehen, sind z. B.: Unechtes Blattgold, Mannheimer Gold, Oreïde, mosaisches Gold, Mosaikgold, Prinzmetall, Pinchbeck usw. Auch das Eich- oder Sterrometall (60,2 Tle. Kupfer, 38,1 Tle. Zink, 1,6 Tle. Eisen), das Yellowmetall (60 Tle. Kupfer, 40 Tle. Zink), ebenso das zu Schiffsbeschlägen verwendete Muntzmetall (62 Tle. Kupfer, 38 Tle. Zink) und das Talmigold (vergoldeter Tomback) gehören ihrer Zusammensetzung nach zu den Messingarten. Dasselbe gilt von den sogenannten Bronzefarben (Staubbronze oder gepulverte Bronze), welche zum Bronzieren von Gips-, Holz- und Metallgegenständen, sowie zu mancherlei anderen Zwecken benutzt werden.

Die unter dem Namen Weißmessing, Bathmetall oder Platine vorkommende Metalllegierung enthält 55 Tle. Kupfer und 45 Tle. Zink. Eine ebenso weiße Farbe wie jene Legierung besitzt ein Metallgemisch aus 70 Tln. Zink und 30 Tln. Kupfer. Das Deltametall besteht aus 54 bis 56 Tln. Kupfer, 40 bis 42 Tln. Zink, 0,7 bis 1,8 Tln. Blei, 0,9 bis 1,2 Tln. Eisen und 0,8 bis 1,4 Tln. Mangan; das Mirametall aus 74,8 Tln. Kupfer, 0,6 Tln. Zink, 16,3 Tln. Blei, 0,9 Tln. Zinn, 0,35 Tln. Eisen, 0,25 Tln. Nickel und 6,8 Tln. Antimon; das Siliciummessing aus 71,3 Tln. Kupfer, 26,65 Tln. Zink, 0,74 Tln. Blei, 0,57 Tln. Zinn, 0,38 Tln. Eisen und 0,14 Tln. Silicium; das Prometheus- oder Titanmetall aus 60 Tln. Kupfer, 38 Tln. Zink und 2 Tln. Aluminium.

Von gleicher Wichtigkeit wie das Messing ist die Bronze, welche aus einer Legierung von Kupfer und Zinn oder einer Legierung von Kupfer, Zinn und Zink besteht. Ähnliche Zusammensetzung hat das zur Herstellung von Achsenlagern dienende Lagermetall. Der Rotguß besteht aus Kupfer (75 bis 85 Tln.), Zink (4 bis 6 Tln.) und Zinn (8 bis 16 Tln.), bisweilen enthält er auch Blei; der Weißguß setzt sich aus Kupfer (5 bis 10 Tln.), Zinn (80 bis 85 Tln.) und Antimon (10 bis 15 Tln.) zusammen.

Die wichtigsten Arten der Bronze sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Kunstbronze.

Das Glockenmetall besteht durchschnittlich aus 78 Tln. Kupfer und aus 22 Tln. Zinn, wogegen das Kanonenmetall gewöhnlich auf 90 Tle. Kupfer nur 9 Tle. Zinn enthält.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Glockenmetall hat die Legierung, welche zur Herstellung der chinesischen Tam-Tams oder Gong-Gongs, ebenso der Zimbeln und Becken verwendet wird.

Die moderne Kunstbronze, welche zur Herstellung von Monumenten, Büsten, Verzierungen usw. dient, beteht aus einer Legierung von Kupfer, Zinn und Zink in wechselnden Verhältnissen. Meist enthält dieselbe auch etwas Blei. Im Durchschnitt besteht die moderne Bronze aus 86,6 Tln. Kupfer, 6,6 Tln. Zinn, 3,3 Tln. Blei und 3,3 Tln. Zink.

Die antike Bronze enthielt nur Kupfer und Zinn in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. In verschiedenen antiken Bronzegegenständen wurde der Kupfergehalt schwankend zwischen 75 und 90 Proz. gefunden.

Die wegen ihrer Härte und Festigkeit besonders geschätzte Phosphorbronze besteht durchschnittlich aus 90 Tln. Kupfer, 9 Tln. Zinn und 0,5 bis 0,75 Tln. Phosphor. Die Siliciumbronze wird zuweilen auch nach Analogie der Phosphorbronze durch Zusatz von 0,1 bis 0,2 Tln. Silicium zur Bronze dargestellt.

Zu den Kupfer-Zinnlegierungen zählt auch das Metall, aus welchem die deutschen Scheidemünzen (1- und 2-Pfennigstücke) geprägt sind. Dasselbe besteht aus 95 Tln. Kupfer, 1 Tl. Zink und 4 Tln. Zinn.

Das Metall, aus welchem die Metallspiegel gefertigt werden (Spiegelmetall), enthält neben 30 bis 35 Proz. Kupfer nur Zinn und kleine Mengen von Arsen.

Eine Legierung aus 68,5 Tln. Kupfer und 31,5 Tln. Zinn besitzt im polierten Zustande eine rein weiße Farbe. Eine weitere Erhöhung des Zinngehaltes bedingt eine bläulichweiße, eine Verminderung desselben unter 31,5 Proz. eine gelblichweiße Färbung.

Über das Neusilber und andere Nickellegierungen s. S. 793, über die Manganbronze s. S. 873, über die Aluminiumbronze s. S. 923. Als „reine Manganbronze" dient eine Legierung von Kupfer, Nickel und Mangan als elektrisches Normalwiderstandsmaterial.

Galvanoplastik.

Eine weitere ausgedehnte Anwendung findet das metallische Kupfer in der Galvanoplastik, d. h. zur Nachbildung von plastischen Bildwerken mittels eines auf galvanischem Wege auf denselben erzeugten Niederschlages von Kupfer.

Unterwirft man eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol der Elektrolyse, so findet eine Zerlegung des Kupfersulfats, bzw. eine Trennung der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $SO^{4''}$ statt, indem sich am negativen Pol metallisches Kupfer in zusammenhängenden Massen ausscheidet, während am positiven Pol, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, der Komplex SO^4 zur Abscheidung gelangt. Letzterer erleidet indessen hierbei durch das Wasser eine Umwandlung in Schwefelsäure und Sauerstoff, welcher an der positiven Elektrode entweicht:

$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Wendet man an Stelle der positiven Platinelektrode eine Kupferplatte an, so findet keine Entwickelung von Sauerstoff statt, da in dem Maße, wie an dem negativen Pol Kupfer ausgeschieden wird, die positive Polplatte sich allmählich als Kupfersulfat auflöst.

Bei genügend langer Einwirkung des galvanischen Stromes nimmt die ausgeschiedene Kupfermasse eine solche Dicke an, daß dieselbe von der Form, auf welcher sie sich niederschlug, namentlich wenn letztere etwas eingefettet war, abgelöst werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Nachbildung zeigt die Erhabenheiten und die Vertiefungen umgekehrt wie die Form, von welcher sie gewonnen wurde. Soll der Kupferabdruck dem nachzubildenden Gegenstande auch in letzterer Beziehung gleichen, so muß zunächst ein Gips- oder Guttaperchaabdruck (Matrize) von demselben angefertigt und dieser dann in die Kupferlösung behufs galvanischer Verkupferung gebracht werden.

Die Form, auf der die Ablagerung von Kupfer stattfinden soll, darf nicht aus einem Metall bestehen, welches von der Kupferlösung angegriffen wird. Man benutzt daher zu diesem Behufe meist einen Abdruck des nachzubildenden Gegenstandes in Wachs, Gips oder Guttapercha, der an den nachzubildenden Stellen mit einer leitenden Schicht von Graphit- oder Bronzepulver, womit man denselben bestäubt oder einreibt, versehen wird.

Um galvanoplastische Nachbildungen größerer Gegenstände herzustellen, wird der mit Graphit- oder Bronzepulver eingeriebene Abguß des nachzubildenden Objektes in eine gesättigte Kupfervitriollösung eingesenkt und mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol durch eine Kupferplatte gebildet wird, in Verbindung gebracht. In dem Maße, wie sich auf der Form Kupfer niederschlägt, löst sich die kupferne, positive Polplatte auf, so daß die Lösung einen konstanten Kupfergehalt behält.

Sollen Gegenstände, welche aus Zinn, Blei, Zink oder Eisen gefertigt sind, galvanisch verkupfert werden, so benutzt man an Stelle von Kupfervitriollösung als Verkupferungsflüssigkeit eine alkalische Lösung von Kupfercyanür in Cyankalium (1 Tl. Kupfercyanür, bereitet durch Fällung von Kupfervitriollösung mit Cyankalium, Abfiltrieren, Auswaschen und vorsichtiges Trocknen des Niederschlages, gelöst in 5 Tln. Cyankalium und 50 Tln. Wasser). Der auf diese Weise erzielte Kupferniederschlag kann dann durch Einbringen des verkupferten Gegenstandes in Kupfersulfatlösung weiter auf obige Weise verdickt werden.

Ähnlich wie sich auf galvanischem Wege aus einer Kupfersalzlösung Kupfer abscheiden läßt, lassen sich auch andere Metalle, wie z. B. Nickel, Silber, Gold, ja sogar Metalllegierungen als fest haftende Überzüge aus den entsprechenden Metalllösungen abscheiden. Zu letzterem Zwecke sind die zu legierenden Metalle in den erforderlichen Mengenverhältnissen als Salze im gelösten Zustande zu verwenden. Als positiver Pol dient hierbei eine Platte, welche aus der niederzuschlagenden Metalllegierung hergestellt ist.

Fig. 164.

Behufs galvanoplastischer Nachbildung kleinerer Gegenstände kann die Zersetzungszelle zugleich als schwache galvanische Kette dienen, indem man als negativen Pol die Form, als positiven Pol eine Zinkplatte benutzt. Zu diesem Zwecke kann folgender einfacher Apparat Verwendung finden:

Ein zylindrisches gläsernes Gefäß, welches oben offen, unten mit tierischer Membran verschlossen ist, befestigt man derartig in einem weiten irdenen oder gläsernen Gefäße, daß der Boden des ersteren etwa 5 cm weit von dem Boden des letzteren entfernt ist (Fig. 164). In dem zylindrischen Gefäße befindet sich verdünnte Schwefelsäure (1 : 50), in dem weiten Gefäße so viel kalt gesättigte Kupfervitriollösung und einige Kristalle Kupfervitriol (damit die Lösung einen konstanten Kupfergehalt behalte), daß das Flüssigkeitsniveau in beiden Gefäßen annähernd gleich hoch steht. In die verdünnte Schwefelsäure bringt man parallel mit der Membran, dieselbe jedoch nicht berührend, eine amalgamierte Zinkplatte, welche durch einen starken Kupferdraht mit der unter der Membran, in der Kupferlösung, befindlichen Form derartig in leitender Verbindung steht, daß der leitende Graphit- oder Bronzeüberzug der Form sich im Kontakt mit dem Kupferdraht befindet. Die mit Graphit eingeriebene Form ist parallel der Membran in möglichst gleichmäßiger Entfernung von derselben einzusenken, da die der Membran näheren Stellen sich rascher und stärker mit Kupfer bekleiden, als die entfernteren.

Der Kupferdraht, welcher die Zinkplatte mit der Form in leitende Verbindung setzt, ist, soweit derselbe in die Kupferlösung eintaucht, mit einer isolierenden Schicht von Wachs zu überziehen. Ebenso muß die Form an den Stellen, welche sich nicht mit Kupfer bekleiden sollen, mit einem Wachsüberzug versehen sein.

Verbindungen des Kupfers.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Kupfer zu einer rotbraunen, pulverigen Verbindung von der Zusammensetzung Cu^2H^2, welche schon bei 60° in



ihre Bestandteile zerfällt. Dieser Kupferwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure oder von hydroschwefliger Säure auf Kupfersulfatlösung (Wurtz).

Halogenverbindungen.

Das Kupfer verbindet sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Fluor in zwei Verhältnissen: Cu^2h^2 und Cuh (h = Cl, Br, F). Das Jod liefert mit dem Kupfer jedoch nur eine Verbindung: CuJ, Kupferjodür.

Kupferchlorür, Cuprochlorid: CuCl (Cu^2Cl^2), wird erhalten durch Lösen von Kupferoxydul in Salzsäure, bei möglichstem Abschluß der Luft. Auch durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorid, welche freie Salzsäure enthält, oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine konzentrierte Lösung von Kupferchlorid oder an deren Stelle in eine konzentrierte Lösung von 1 Tl. Kupfervitriol und 0,43 Tln. Chlornatrium, scheidet sich das Kupferchlorür als ein weißes, kristallinisches Pulver ab.

Aus heißer konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Kupferchlorür in weißen, regulären Tetraedern. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter Salzsäure und in Ammoniak. Von letzterem Lösungsmittel wird das Kupferchlorür, unter Bildung farbloser Cupro-Ammoniakionen $CuNH^{3\cdot}$, in farbloses Kupferchlorürammoniak: CuCl + NH^3, übergeführt. Bei 434° C schmilzt das Kupferchlorür und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Gegen 1000° C verwandelt es sich in Dampf, dessen spezifisches Gewicht nach H. Biltz und V. Meyer bei 1691° 6,6037 (Luft = 1), entsprechend der Formel Cu^2Cl^2, welche 6,825 verlangt, beträgt.

An der Luft färbt sich das Kupferchlorür grün, indem es teilweise in Kupferoxychlorür: Cu^2OCl^2, übergeht. Letztere Verbindung entsteht in reichlicherem Maße, wenn man bei 100 bis 200° einen Luftstrom über das Kupferchlorür leitet. Bei stärkerem Erhitzen (400°) findet unter Abgabe von Sauerstoff eine Rückbildung von Kupferchlorür statt (s. S. 128).

Die Lösungen des Kupferchlorürs in Salzsäure und in Ammoniak besitzen die Fähigkeit, Kohlenoxydgas und einige andere Gase, z. B. Acetylen (siehe II. organ. Teil), zu absorbieren und sich chemisch damit zu verbinden. Die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd: 2CuCl + CO + $2H^2O$, läßt sich in glänzenden Blättchen erhalten.

Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 170,6 *(169,22 H = 1).*

(In 100 Tln., Cu: 37,29, Cl: 41,58, H^2O: 21,13.)

Syn.: *Cuprum chloratum, Cuprum chloratum oxydatum, Cuprum bichloratum,* Cuprichlorid.

Geschichtliches. Das Kupferchlorid wurde im kristallisierten Zustande bereits im Jahre 1664 von Boyle dargestellt. Die Verschiedenheit desselben vom Kupferchlorür lehrte jedoch erst Proust im Jahre 1800 kennen. In den Arzneischatz wurde das Kupferchlorid durch Köchlin eingeführt.

Im wasserfreien Zustande entsteht das Kupferchlorid als ein gelbbraunes, kristallinisches Pulver beim Erhitzen von metallischem Kupfer in einer Atmosphäre von überschüssigem Chlor. Wasserhaltig kann dasselbe durch

Lösen von Kupfer in Königswasser oder durch Lösen von Kupferoxyd oder von Basisch-Kupfercarbonat in Salzsäure bereitet werden.

Darstellung. 1 Tl. Kupferoxyd oder 1,4 Tle. Basisch-Kupfercarbonat werden in einem Kolben durch Erwärmen in 4 Tln. offizineller reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl) gelöst, die erzielte Lösung filtriert und im Wasserbade bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft:

$$\underset{(79{,}6)}{CuO} + \underset{(73 = 292 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{2\,HCl} = \underset{(134{,}6)}{CuCl^2} + H^2O.$$

Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Kristalle sind nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fließpapier oder besser zwischen porösen Tonplatten oder Ziegelsteinen zu pressen oder bei gewöhnlicher Temperatur an einem trockenen Orte zu trocknen. In besser ausgebildeten Kristallen resultiert das Kupferchlorid, wenn man das auf diese Weise erhaltene Präparat noch aus siedendem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, umkristallisiert.

100 Tle. Kupferoxyd liefern theoretisch eine Ausbeute von 169,1 Tln. $CuCl^2$ oder 214,3 Tln. $CuCl^2 + 2\,H^2O$.

Will man das Kupferchlorid nicht in losen Kristallen, sondern nur in Gestalt eines kristallinischen Pulvers darstellen, so genügt es, die Lösung desselben so weit einzudampfen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, alsdann die Masse bis zum Erkalten umzurühren und das schließlich resultierende krümliche Pulver in wohl verschließbare Gefäße zu bringen.

Soll das Kupferchlorid aus metallischem Kupfer bereitet werden, so löse man 1 Tl. Kupferdrehspäne unter Erwärmen in einem Gemisch von 5 Tln. reiner offizineller Salzsäure (von 25 Proz. HCl) und 2,7 Tln. reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) auf, dampfe die filtrierte Lösung im Wasserbade so weit ein, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten kristallinisch erstarrt, und kristallisiere den kristallinisch erstarrten Rückstand aus siedendem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, um:

$$\underset{(190{,}8)}{3\,Cu} + \underset{(219 = 876 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{6\,HCl} + \underset{(126 = 504 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{2\,HNO^3} = \underset{(403{,}8)}{3\,CuCl^2} + 2\,NO + 4\,H^2O.$$

1 Tl. reines Kupfer liefert der Theorie nach 2,106 Tle. $CuCl^2$ oder 2,682 Tle. $CuCl^2 + 2\,H^2O$.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2\,H^2O$, bildet grüne, prismatische Kristalle vom spezif. Gew. 2,47, welche an feuchter Luft zerfließen. In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich; auch von Äther wird es aufgenommen. Die wässerige Lösung des Kupferchlorids besitzt im konzentrierten Zustande eine grüne Farbe; fügt man zu dieser Lösung rauchende Salzsäure, so resultiert eine gelbbraune Flüssigkeit von der Farbe des nicht ionisierten Kupferchlorids: $CuCl^2$. Solange in den konzentrierten Kupferchloridlösungen noch beträchtliche Mengen dieses nicht ionisierten Chlorids enthalten sind, besitzen dieselben eine grüne Farbe, eine Mischfarbe aus dem Gelb des nicht dissoziierten Salzes: $CuCl^2$, und dem Blau der Cupriionen $Cu^{\cdot\cdot}$. Verdünnte Kupferchloridlösungen, in denen die Cupriionen überwiegen, zeigen eine blaue Farbe. Schon wenig über 100° verliert das kristallisierte Kupferchlorid seinen gesamten Gehalt an Kristallwasser und verwandelt sich dadurch in eine gelbbraune, zerfließliche, bei 500° C schmelzende Masse von wasserfreiem Kupferchlorid: $CuCl^2$, welche sich in wasserfreien Lösungsmitteln mit dunkelgelber Farbe löst. Bei Glühhitze erleidet letzteres eine Zerlegung in Kupferchlorür und Chlor.

Das wasserfreie Kupferchlorid absorbiert leicht Ammoniakgas und verwandelt sich dadurch in ein blaues Pulver von der Zusammensetzung $CuCl^2 + 6NH^3$. Aus der Lösung des Kupferchlorids in starkem, wässerigem Ammoniak, welche die komplexen, tief blau gefärbten Cupri-Ammoniakionen $Cu(NH^3)^{4\cdot\cdot}$ enthält, lassen sich blaue oktaëdrische Kristalle: $CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O$, bzw. $Cu(NH^3)^4Cl^2 + H^2O$, erhalten. Beide Verbindungen gehen bei 150° in ein grünes Pulver: $CuCl^2 + 2NH^3$, über.

Vermischt man die wässerige Kupferchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kalilauge, oder digeriert man dieselbe mit Kupferhydroxyd, so entstehen basische Kupferchloride: Kupferoxychloride, von verschiedener Zusammensetzung. Eine derartige Verbindung kommt als Smaragdochalcit oder Atakamit: $Cu^4O^3Cl^2 + 4H^2O$, in Chile und Bolivia in schön smaragdgrün gefärbten, rhombischen Säulen natürlich vor. Auch das als Farbe verwendete Braunschweiger Grün besteht im wesentlichen aus künstlich dargestelltem Kupferoxychlorid.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium verbindet sich das Kupferchlorid zu kristallisierbaren, blau gefärbten Doppelverbindungen: $CuCl^2 + 2KCl + 2H^2O$, $CuCl^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O$. Letztere Verbindung ist in dem früher arzneilich angewendeten *Liquor antimiasmaticus Köchlini* enthalten.

Die Bereitung dieses Liquors geschieht in folgender Weise: 3 g Kupferoxyd werden in 12 g offizineller reiner Salzsäure gelöst und alsdann diese Lösung mit 60 g Chlorammonium und so viel Wasser versetzt, daß das Ganze 300 g beträgt.

Spezifisches Gewicht der Kupferchloridlösung bei 17,5° nach B. Franz:

Proz. $CuCl^2$:	5	10	15	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,0455	1,092	1,1565	1,2223	1,2918	1,3618

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferchlorids gibt sich zunächst durch das Äußere — das Präparat bildet lockere, grüne Kristalle oder ein blaugrünes, kristallinisches Pulver — und die vollständige Löslichkeit in Wasser und in absolutem Alkohol zu erkennen. Im übrigen prüfe man das Kupferchlorid wie das reine Kupfersulfat.

Das Kupferbromür: $CuBr$ (Cu^2Br^2), und das Kupferbromid: $CuBr^2$, gleichen vollständig in ihrer Darstellung und in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen. Das Kupferbromür bildet ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches bei 504° C schmilzt. Im wasserfreien Zustande bildet das Kupferbromid glänzende, dem Jod ähnliche Kristalle. Die wässerige Lösung des Kupferbromids, welche auch durch Digestion von fein verteiltem Kupfer mit Wasser und Brom erhalten werden kann, besitzt eine grüne Farbe.

Das Kupferjodür: CuJ (Cu^2J^2), ist ein weißes, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Fällung einer Kupfervitriollösung, die schweflige Säure oder Eisenvitriol enthält, mittels Jodkalium erhalten wird (vgl. S. 281). Ohne Zusatz von schwefliger Säure oder von Eisenvitriol fällt zwar Kupferjodür aus, jedoch wird die Hälfte des Jods, welches in dem Jodkalium enthalten ist, frei.

Ein Kupferjodid: CuJ^2, ist bisher nicht bekannt.

Das Kupferfluorür: CuF, durch Behandeln von Kupferhydroxydul mit Flußsäure erhalten, ist ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver, das Kupferfluorid: $CuF^2 + 2H^2O$, ein blaugrünes, schwer in Wasser, leicht in verdünnter Flußsäure lösliches Pulver. Letztere Verbindung wird durch Lösen von Basisch-Kupfercarbonat in Flußsäure gewonnen (Berzelius).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Kupfers.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kupfer in mehreren Mengenverhältnissen. Die bekanntesten dieser Verbindungen sind:

Cu^2O: Kupferoxydul,
CuO: Kupferoxyd.

Außer diesen beiden Oxyden des Kupfers kennt man noch Verbindungen von der Zusammensetzung Cu^4O: **Kupfersuboxyd** oder **Kupferquadrantoxyd**, und CuO^2: **Kupfersuperoxyd.**

Dem Kupferoxydul und dem Kupferoxyd entspricht je ein Hydrat:

$Cu^2(OH)^2$: Kupferhydroxydul,
$Cu(OH)^2$: Kupferhydroxyd.

Kupferoxydul, Cuprooxyd: Cu^2O, findet sich im Mineralreich als **Rotkupfererz** oder **Cuprit** in roten, regulären Oktaëdern vom spezif. Gew. 5,75 oder in derben, kristallinischen Massen. Auch die haarförmige Massen bildende **Kupferblüte** oder der **Chalkotrichit** besteht aus Kupferoxydul. Künstlich wird dasselbe als ein rotes, kristallinisches Pulver erhalten durch Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Natronlauge (bis zur Klärung) versetzten Lösung von Kupfersulfat, oder durch einstündiges Kochen der Lösung von 1 Tl. Kupfervitriol, $1^1/_2$ Tln. Seignettesalz, $1^1/_2$ Tln. Ätznatron und 2 Tln. Rohrzucker in 12 Tln. Wasser (**Böttger**), sowie durch Schmelzen von 5 Tln. Kupferchlorür mit 3 Tln. wasserfreien Natriumcarbonats bei mäßiger Wärme und Auslaugen der geschmolzenen Masse (**Liebig**, **Wöhler**).

In Wasser ist das Kupferoxydul unlöslich, dagegen ist es löslich in Ammoniakflüssigkeit. Salzsäure verwandelt es bei Luftabschluß in weißes, kristallinisches Kupferchlorür: $CuCl$, welches sich in überschüssiger, luftfreier Salzsäure farblos löst. Verdünnte Schwefelsäure und andere sauerstoffhaltige Säuren bilden mit dem Kupferoxydul Kupferoxydsalze, unter Abscheidung der Hälfte des in demselben vorhandenen Kupfers in Gestalt eines roten Metallpulvers.

Das Kupferoxydul dient zur Rotfärbung von Glasflüssen.

Kupferhydroxydul: $Cu^2(OH)^2$, vielleicht auch nur $4Cu^2O + H^2O$, scheidet sich als ein gelber, kristallinischer, wenig beständiger Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in überschüssige Natronlauge gegossen wird.

Kupferoxyd: CuO.

Molekulargewicht: 79,6 (*78,98 H = 1*).

(In 100 Tln., Cu: 79,9; O: 20,1.)

Syn.: *Cuprum oxydatum, Cuprum oxydatum nigrum*, Cuprioxyd.

Geschichtliches. Das Kupferoxyd war im unreinen Zustande als **Kupferasche** oder **Kupferhammerschlag** bereits im Altertum bekannt. Die nähere Kenntnis der Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist jedoch erst das Verdienst von **Proust**, welcher 1799 den Nachweis führte, daß außer dem schwarzen Kupferoxyd noch eine niedrigere Oxydationsstufe dieses Metalles existiert.

Das Kupferoxyd kommt am Lake superior in Nordamerika als **Kupferschwärze**, **Schwarzkupfererz** oder **Melakonit** in schwarzen, metallglänzenden Schuppen oder in erdigen Massen vor. Künstlich wird das Kupferoxyd erhalten durch Erhitzen des Kupfers an der Luft oder im Sauerstoff, sowie durch Glühen von Kupfernitrat oder einfacher von Basisch-Kupfercarbonat. Auf nassem Wege wird dasselbe gebildet, wenn die kochende Lösung eines Kupferoxydsalzes in überschüssige, heiße Kali- oder Natronlauge gegossen wird.

Darstellung. a) Aus Basisch-Kupfercarbonat. Ein hessischer Tiegel werde mit trockenem, pulverförmigem Basisch-Kupfercarbonat (über dessen Bereitung s. dort) etwa $^{2}/_{3}$ angefüllt, alsdann mit einem Deckel lose verschlossen und in einem Windofen zwischen Holzkohlen so lange zur **schwachen Rotglut** erhitzt, bis sich beim Umrühren keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht und die Masse vollständig gleichmäßig schwarz aussieht:

$$[CuCO^3 + Cu(OH)^2] = CO^2 + H^2O + 2\,CuO.$$

Basisch-Kupfercarbonat (221,2) — Kupferoxyd (159,2)

b) Aus Kupfernitrat. Kupfernitrat werde im möglichst entwässerten Zustande in kleinen Portionen in einen hessischen Tiegel, welcher in einem Windofen zwischen Holzkohlen zum schwachen Rotglühen erhitzt ist, eingetragen:

$$[Cu(NO^3)^2 + 3\,H^2O] = 2\,NO^2 + O + 3\,H^2O + CuO$$

Kupfernitrat (241,6) — Kupferoxyd (79,6)

Mit dem Eintragen einer neuen Portion von Kupfernitrat ist jedesmal so lange zu warten, bis die zuvor eingetragene vollständig zersetzt ist. Ist die gesamte Menge des Kupfernitrats, welche zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden soll, in den Tiegel eingetragen, so setze man das Erhitzen noch so lange fort, als sich noch irgend eine Entwickelung von sauer reagierenden Dämpfen bemerkbar macht. Alsdann lasse man die Masse erkalten und bringe das resultierende, feine schwarze Pulver in wohl verschließbare Gefäße. (Über die Darstellung des Kupfernitrats s. dort.)

c) Aus Kupfervitriol auf nassem Wege. In einem blanken eisernen Kessel (weniger geeignet sind Porzellan- und Glasgefäße, da sie von der Natronlauge leicht angegriffen werden) werde eine Lösung von 3 Tln. festen Ätznatrons oder von 20 Tln. Natronlauge (von 15 Proz. NaOH) in 50 Tln. Wasser bis zum Kochen erhitzt und in dieselbe eine heiße Auflösung von 8 Tln. reinen Kupfervitriols: $CuSO^4 + 5\,H^2O$, in 40 Tln. Wasser unter Umrühren derartig gegossen, daß das Gemisch nicht aus dem Kochen kommt. Nachdem alle Kupferlösung eingetragen ist, prüfe man, ob die Mischung noch alkalisch reagiert. Sollte dies nicht mehr der Fall sein, so ist noch so viel verdünnte Natronlauge zuzufügen, daß eine solche Reaktion herbeigeführt wird:

$$3(CuSO^4 + 5\,H^2O) + 6\,NaOH = (3\,CuO + H^2O) + 3\,Na^2SO^4 + 17\,H^2O.$$

(748,8) — (240) — (CuO: 238,8)

Hierauf lasse man den entstandenen schwarzen Niederschlag absetzen, gieße die darüber stehende klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und koche den Rückstand nochmals mit Wasser aus, um nach dem abermaligen Absetzen dieselbe Operation noch einige Male zu wiederholen. Das wiederholte Auskochen des auf diese Weise erhaltenen Kupferoxyds ist unerläßlich,

weil anderenfalls das Präparat leicht alkalihaltig wird. Schließlich ist der Niederschlag zu sammeln und so lange mit heißem Wasser auszuwaschen, als im Filtrat durch Chlorbaryum noch die Anwesenheit von Natriumsulfat angezeigt wird. Hört die Reaktion mit Chlorbaryum auf, so trockne man den Niederschlag und erhitze ihn in einem Tiegel zur schwachen Rotglut.

Behufs Darstellung des Kupferoxyds auf nassem Wege ist es erforderlich, die Kupferlösung in die Natronlauge zu gießen und nicht umgekehrt, da anderenfalls leicht etwas basisches Kupfersalz gebildet wird.

Das durch Fällung in der vorstehend beschriebenen Weise dargestellte Kupferoxyd enthält stets noch etwas Wasser und ist daher nach dem Trocknen durch schwaches Glühen noch davon zu befreien. Die Zusammensetzung desselben entspricht, an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $3\,CuO + H^2O$. Bei 100° getrocknet, hat dasselbe die Zusammensetzung $6\,CuO + H^2O$, und erst durch schwaches Glühen kann es vollständig entwässert werden.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Kupferoxyd, das Schwarzkupfererz oder der Melakonit, bildet, wie bereits erwähnt, schwarze, blätterig-kristallinische Massen, das künstlich dargestellte ein braunschwarzes, amorphes Pulver. In Wasser ist das Kupferoxyd unlöslich, dagegen ist es in Säuren leicht unter Bildung der entsprechenden Kupfersalze löslich. In Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von etwas Chlorammonium, löst sich das Kupferoxyd mit blauer Farbe zu Kupferoxydammoniak: $CuO + 4(NH^4 . OH)$, auf. Eine derartige Flüssigkeit besitzt die Fähigkeit, Cellulose (Baumwolle, Filtrierpapier usw.) zu lösen: Schweizersches Reagens.

Zur Darstellung des Schweizerschen Reagens übergießt man das nach c) dargestellte, sorgfältig ausgewaschene und abgepreßte Kupferoxyd mit so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 Proz., bis sich dasselbe bei häufigem Umschwenken eben auflöst. Eine Lösung von der gleichen Wirksamkeit wird auch unter Anwendung von Basisch-Kupfercarbonat erhalten.

Das spezifische Gewicht des Kupferoxyds beträgt 6,2 bis 6,4. Beim Aufbewahren an der Luft zieht das Kupferoxyd, namentlich wenn es nur schwach geglüht ist, leicht Feuchtigkeit an, es ist daher in wohl verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Bei sehr hoher Temperatur gibt das Kupferoxyd einen Teil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich infolgedessen teilweise in Kupferoxydul. Im elektrischen Ofen (2500°) zerfällt es vollständig in seine Komponenten. Wasserstoff, Kohlenoxyd, sowie organische Stoffe reduzieren das Kupferoxyd leicht zu Metall, wenn sie damit erhitzt werden. Da die organischen Verbindungen durch Kupferoxyd vollständig zu Wasser und Kohlensäureanhydrid oxydiert werden, so kann man durch Wägung der hierbei entstehenden Quantitäten dieser Oxydationsprodukte die Zusammensetzung jener organischen Stoffe ermitteln. Wegen dieser Eigenschaft findet das Kupferoxyd, meist im gekörnten Zustande, als Oxydationsmittel bei der Analyse organischer Stoffe (zur organischen Elementaranalyse) Verwendung (s. II. organ. Teil).

Da Glasflüsse durch Kupferoxyd schön grün gefärbt werden, so benutzt man dasselbe zur Herstellung blaugrüner Gläser und zur Färbung imitierter Edelsteine.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferoxyds ergibt sich durch folgende Merkmale:

Das zum arzneilichen Gebrauch verwendete Kupferoxyd sei ein zartes, braunschwarzes Pulver, welches in der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:5) sich leicht und vollständig ohne Brausen (Kohlensäure) löst. Die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Lösung erleide, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit und filtriert worden ist, weder durch Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Veränderung: Eisen, Zink, Nickel —, noch hinterlasse sie beim Verdampfen einen wägbaren Rückstand: Alkali-, Calciumverbindungen usw.

Kocht man das zu prüfende Kupferoxyd mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser aus, so zeige dasselbe weder saure, noch alkalische Reaktion, ebensowenig hinterlasse es beim Verdampfen einen Rückstand: lösliche Salze.

Beim Erhitzen in einem trockenen Reagenzglase entwickele das Kupferoxyd keine sauren, durch feuchtes, empfindliches blaues Lackmuspapier erkennbaren Dämpfe: Salpetersäure. Letztere Erscheinung trete auch nicht ein, wenn das Kupferoxyd mit reiner konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird.

Der Nachweis der Abwesenheit der Salpetersäure kann auch in der Weise geführt werden, daß man 1 g des Kupferoxyds mit 2 ccm Wasser in einem Reagenzglase anschüttelt, die Mischung mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure mischt und die blaue Flüssigkeit dann mit Eisenvitriollösung überschichtet. Es zeige sich keine braune Zwischenzone.

Die Lösung des Kupferoxyds in der vierfachen Menge Salzsäure zeige, nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volum Wasser, auf Zusatz von Chlorbaryum keine oder höchstens erst nach 5 Minuten eine sehr schwache Trübung: Basisch-Kupfersulfat.

Der Gewichtsverlust, welchen eine genau abgewogene Menge Kupferoxyds (1 bis 2 g) beim schwachen Glühen in einem Tiegel erleidet, betrage nicht mehr als 3 bis 4 Proz.: Wasser.

Kupferhydroxyd, Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat: $Cu(OH)^2$, wird als ein voluminöser, hellblauer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes in der Kälte unter Umrühren in überschüssige, verdünnte Kali- oder Natronlauge eingießt. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge ist derselbe unlöslich. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischen Substanzen löst sich das Kupferhydroxyd in letzteren Fällungsmitteln. Von Ammoniak wird es mit tiefblauer Farbe als Kupferoxydammoniak: $CuO + 4(NH^4.OH)$ oder $CuO + 4NH^3 + 4H^2O$, gelöst.

Erhitzt man das frisch gefällte Kupferhydroxyd mit Wasser, so geht es in schwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd: $3CuO + H^2O$, über. Letztere Verwandlung findet zum Teil auch schon bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt, namentlich wenn die Flüssigkeit alkalische Reaktion besitzt.

Das als Farbe benutzte Bremerblau oder Bremergrün besteht im wesentlichen aus Kupferhydroxyd. Das Neuwiederblau oder Kalkblau besteht aus einem Gemenge von Kupferhydroxyd und Calciumsulfat.

Das Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd: Cu^4O, bildet ein olivengrünes, leicht zersetzliches Pulver, das Kupfersuperoxyd: $CuO^2 + H^2O$, eine gelbbraune, leicht in Kupferoxyd und Sauerstoff zerfallende,

pulverige Masse. Erstere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Kupfersulfat (H. Rose), letztere Verbindung beim längeren Behandeln von sehr fein verteiltem, frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit überschüssiger Wasserstoffsuperoxydlösung bei 0° (Thénard).

Verbindungen des Kupfers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Kupfersalze, welche den Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen entsprechen, d. h. Oxysäuren, in denen ein Atom des einwertigen Kupfers: Cu—, an Stelle von einem Atom Wasserstoff getreten ist, sind nur wenig bekannt. Die gewöhnlichen Kupfersalze gehören der Reihe der Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen an. Sie leiten sich von den betreffenden Säuren dadurch ab, daß in den letzteren zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom des zweiwertigen Kupfers: Cu=, ersetzt sind. Die Cuprisalze liefern in wässeriger Lösung die blau gefärbten, zweiwertigen Cupriionen: $Cu^{\cdot\cdot}$.

Kupferoxydulsulfit, Cuprosulfit: $Cu^2SO^3 + H^2O$, entsteht in mennigroten Kriställchen beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in ein Gemisch von Ammoniumcuprosulfit und Wasser. Das Ammoniumcuprosulfit: $Cu^2SO^3 + (NH^4)^2SO^3$, bildet sechsseitige, farblose Blättchen. Letztere Verbindung entsteht, wenn man zu Ammoniumsulfitlösung so viel Kupfersulfatlösung setzt, bis der anfänglich entstehende gelbbraune Niederschlag beim Erwärmen wieder verschwindet, und die Lösung dann erkalten läßt (Rogajcki). Ein mit obigem Cuprosulfit isomeres Salz: $Cu^2SO^3 + H^2O$, resultiert in weißen, glänzenden Tafeln beim Einleiten vom Schwefligsäureanhydrid in eine erwärmte Lösung von Kupferacetat in Essigsäure (Étard).

Kupfersulfat: $CuSO^4 + 5H^2O$.

Molekulargewicht: 249,6 *(247,85 H = 1; 247,73 O = 16)*.

(In 100 Tln., Cu: 25,47, S: 12,83, O: 25,63, H^2O: 36,07 oder CuO: 31,88, SO^3: 32,05, H^2O: 36,07.)

Syn.: *Cuprum sulfuricum*, *Vitriolum cupri*, Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cypervitriol, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat.

Geschichtliches. Der Kupfervitriol war bereits im Altertum als *Chalcanthum* bei den Griechen, als *Atramentum sutorium* bei den Römern bekannt; jedoch wurde derselbe häufig mit Eisenvitriol und mit Grünspan verwechselt. Das Material, welches zur Darstellung des Kupfervitriols im Altertum zur Verwendung kam, bestand aus den Grubenwässern der Kupferbergwerke Cyperns und Spaniens. Eine nähere Kenntnis des blauen Vitriols scheint zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrh. gehabt zu haben. Vorschriften zur künstlichen Darstellung dieses Präparates gaben erst van Helmont 1644 und Glauber 1648. Letzterer wendete zur Darstellung des Kupfervitriols metallisches Kupfer an, welches er zu diesem Behufe mit Schwefelsäure kochte.

Vorkommen. Das Kupfersulfat findet sich fertig gebildet als das Produkt der Zersetzung schwefelhaltiger Kupfermineralien, zum

Teil kristallisiert, zum Teil gelöst in den Grubenwässern — Zementwässern — vor. Im kristallisierten Zustande führt der natürlich vorkommende Kupfervitriol den Namen Chalcanthit.

I. Roher Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum crudum.

Der rohe Kupfervitriol wird je nach der Natur der kupferhaltigen Materialien, welche zur Verfügung stehen, in verschiedener Weise im großen bereitet.

Darstellung. a) Aus den Grubenwässern. Um aus den Graben- oder Zementwässern Kupfervitriol zu gewinnen, läßt man dieselben absetzen und dampft die klare Lösung zur Kristallisation ein.

b) Aus schwefelhaltigen Kupfererzen. Behufs Verarbeitung schwefelhaltiger Kupfererze auf Kupfervitriol röstet man dieselben vorsichtig und verwandelt so das Schwefelkupfer größtenteils in Kupfersulfat, wogegen das Schwefeleisen dabei größtenteils in unlösliches Basisch-Eisenoxydsulfat übergeht. Laugt man daher die geröstete Masse mit Wasser aus, so erhält man eine ziemlich eisenfreie Kupferlösung, aus der anfänglich nahezu eisenfreies Kupfersulfat auskristallisiert. Die Mutterlaugen liefern gemischten Vitriol, d. h. Kupfervitriol, welcher einen größeren oder kleineren Gehalt an Eisenvitriol besitzt.

An Stelle der natürlichen schwefelhaltigen Kupfererze findet in gleicher Weise auch der Kupferstein (s. S. 978), sowie das Schwefelkupfer, welches durch Schwefelwasserstoff aus eisenhaltigen Kupferlösungen ausgefällt wird (Norwegen, Schweden), zur Darstellung von Kupfervitriol Verwendung.

c) Aus Kupferoxyd enthaltenden Substanzen. Auch die Abfälle des metallischen Kupfers, der Kupferhammerschlag und ähnliche Materialien, werden zur Darstellung von Kupfervitriol benutzt, indem man dieselben zunächst in Flammöfen möglichst oxydiert und alsdann die so resultierende Masse mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Hierbei geht das gebildete Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich als Kupfersulfat in Lösung, während das Eisen, welches größtenteils in Gestalt von Eisenoxyd nach dem Glühen vorhanden ist, mit anderen Beimengungen ungelöst bleibt.

In ähnlicher Weise werden auch die Rückstände kupferhaltiger Schwefelkiese, welche bei der Fabrikation von Schwefelsäure zur Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid dienten, durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure auf Kupfersulfat verarbeitet.

Reichliche Mengen von Kupfervitriol werden in Freiberg durch Lösen des Spur- oder Konzentrationssteines (s. S. 979) in heißer, verdünnter Schwefelsäure erhalten. Auch in Mansfeld wurde früher Kupfervitriol, und zwar als Nebenprodukt bei dem Ziervogelschen Verfahren der Silbergewinnung (s. S. 979) in größerem Umfange produziert.

d) Aus metallischem Kupfer. Um unreines Zementkupfer oder anderes weniger wertvolles Kupfer auf Kupfersulfat zu verarbeiten, erhitzt man dasselbe in geeigneten Öfen auf etwa 500° und führt es durch Eintragen von Schwefel zunächst in Kupfersulfür über. Letzteres wird alsdann in Flammöfen durch Oxydation in ein Gemisch aus Kupfersulfat und Kupferoxyd übergeführt und dieses in einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst:

$$Cu^2S + 5O = CuSO^4 + CuO.$$

Aus metallischem Kupfer (silberhaltigen Kupfergranalien) werden auch auf der Ockerhütte am Unterharz und auf der Altenauer Hütte auf dem Oberharz bei der Gewinnung des Silbers große Mengen von rohem Kupfervitriol produziert (s. unter Silber).

Der im Handel vorkommende rohe Kupfervitriol zeichnet sich meistenteils durch ziemliche Reinheit aus. Gewöhnlich enthält derselbe eine kleine Menge Eisenvitriol, seltener Zink-, Magnesium- und Calciumsulfat.

Die gute Beschaffenheit des rohen Kupfervitriols gibt sich zunächst durch die gute Ausbildung der Kristalle, die rein blaue Farbe und die vollständige Löslichkeit derselben in 3 Tln. Wasser zu erkennen. Ein größerer Gehalt an Eisensulfat bewirkt eine mehr oder minder blaugrüne Färbung.

In 3 Tln. Salmiakgeist sei der Kupfervitriol zu einer lasurblauen Flüssigkeit vollständig löslich, welche auch bei längerem Stehen in einem verschlossenen Gefäß keinen, oder doch nur eine sehr geringe Menge eines bräunlichen, flockigen Niederschlages absetze: Eisen-, Magnesiumsulfat.

Als Doppelvitriol, gemischter Vitriol, Salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, Adler-Vitriol, Baireuther Vitriol bezeichnet man isomorphe Mischungen aus Kupfer- und Eisenvitriol, als heller Cypervitriol Mischungen von Kupfer- und Zinkvitriol.

II. Reiner Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum purum.

Die Darstellung des reinen Kupfersulfats pflegt entweder aus rohem Kupfervitriol oder aus metallischem Kupfer zu geschehen.

a) Aus rohem Kupfervitriol. Enthält der rohe Kupfervitriol als Verunreinigung nur kleine Mengen von Eisen, dagegen keine Zink-, Calcium- und Magnesiumverbindungen (über die Prüfung hierauf s. unten), so kann er mit Vorteil zur Darstellung von reinem Kupfersulfat verwendet werden.

Zu diesem Behufe lasse man eine beliebige Menge desselben an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, durchfeuchte dieses mit reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) und erhitze die Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel oder in einem bedeckten irdenen Topfe anfangs schwach, schließlich eine kurze Zeit bis nahe zum schwachen Glühen. Hierdurch wird das in dem rohen Kupfervitriol vorhandene Eisen in unlösliches Basisch-Eisenoxydsulfat übergeführt, wogegen das Kupfersulfat nur sehr wenig verändert wird, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde und die Temperatur keine zu hohe war. Um sich von der Abwesenheit des Eisens zu überzeugen, löse man eine Probe der Masse in Wasser und prüfe die filtrierte Lösung, wie S. 1006 angegeben ist. Sollte sich hierbei noch ein Eisengehalt ergeben, so ist das Erhitzen zum schwachen Glühen noch kurze Zeit fortzusetzen. Nach dem Erkalten ziehe man hierauf die von löslichem Eisensulfat befreite Masse mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge kochenden Wassers aus, filtriere die erzielte Lösung heiß von dem Ungelösten ab und lasse sie nach Zusatz einer kleinen Menge freier Schwefelsäure (bis zur stark sauren Reaktion) erkalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln, die Mutterlauge dagegen ist zur weiteren Kristallisation einzudampfen.

Das in dem rohen Kupfervitriol enthaltene Eisen kann, behufs Darstellung von reinem Kupfersulfat, wenn auch weniger zweckmäßig, auch auf nassem Wege entfernt werden: Das mit Salpetersäure gleichmäßig durchfeuchtete Kupfervitriolpulver (s. oben) werde in einer Porzellanschale so lange im Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt, bis der Geruch nach Salpetersäure kaum noch wahrzunehmen ist. Nachdem auf diese Weise alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist (eine Probe davon, in Wasser gelöst, entfärbe Kaliumpermanganatlösung 1:1000 nicht mehr), löse man die Masse in der vierfachen Menge Wasser auf, fälle aus einem kleinen Teil der unfiltrierten kalten Lösung etwas Kupferhydroxyd durch Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und füge letzteres, nachdem es (möglichst durch Dekantieren) sorgfältig ausgewaschen ist, der eisenhaltigen, schwach erwärmten Kupfervitriollösung zu. Stellt man hierauf das Gemisch einige Zeit lang beiseite, so scheidet sich alles Eisen als Eisenhydroxyd ab, sobald sich das Kupferhydroxyd im Überschuß befindet, mithin etwas davon unverändert bleibt:

$$Fe^2(SO^4)^3 + 3\,Cu(OH)^2 = 2\,Fe(OH)^3 + 3\,CuSO^4$$

Eisenoxydsulfat — Kupferhydroxyd — Eisenhydroxyd — Kupfersulfat.

Nach der Abscheidung des Eisens, wovon man sich leicht, wie S. 1006 angegeben ist, in einer Probe der filtrierten Flüssigkeit überzeugen kann, werde die ganze Mischung filtriert, die klare Lösung mit einer kleinen Menge freier Schwefelsäure versetzt (bis zur stark sauren Reaktion) und zur Kristallisation eingedampft.

b) Aus metallischem Kupfer. In ein Gemisch aus 30 Tln. Wasser und 100 Tln. englischer Schwefelsäure, welches sich in einem geräumigen, damit kaum zur Hälfte gefüllten Kolben befindet, trage man 30 Tle. Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder Schnitzeln ein und erhitze hierauf das Gemenge so lange im Sandbade, bis das Kupfer nahezu gelöst ist:

$$Cu + 2\,H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2\,H^2O$$

Kupfer (63,6) — Schwefelsäure (196) — Kupfersulfat — Schwefligsäureanhydrid — Wasser.

Hierauf werde der Rückstand mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Das bei dieser Bereitungsweise entweichende Schwefligsäureanhydrid ist durch Einleiten in Wasser oder Natriumcarbonatlösung nutzbar zu machen (vgl. S. 203).

Da die Einwirkung der Schwefelsäure sich jedoch nur langsam vollzieht, so empfiehlt es sich, namentlich wenn man für das entwickelte Schwefligsäureanhydrid keine Verwendung hat, dieselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu beschleunigen. Zu diesem Behufe trage man 30 Tle. metallisches Kupfer (Drehspäne oder Schnitzel) in ein Gemisch ein aus 250 Tln. Wasser, 50 Tln. reiner Schwefelsäure und 80 Tln. reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), welches sich in einem geräumigen Kolben befindet, und erwärme das Gemenge im Wasser- oder Sandbade, bis alles Kupfer gelöst ist:

$$3\,Cu + 3\,H^2SO^4 + 2\,HNO^3 = 3\,CuSO^4 + 4\,H^2O + 2\,NO$$

(190,8) — (294) — (126 = 504 v. 25 Proz.)

Die auf diese Weise erzielte Lösung gieße man hierauf in eine Porzellanschale und verdampfe dieselbe, behufs vollständiger Entfernung der Salpetersäure, unter häufigem Umrühren, im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand nehme man alsdann mit der $1^1/_2$ fachen Menge heißen Wassers auf und stelle die filtrierte Lösung nach Zusatz einer kleinen Menge Schwefel-

säure zur Kristallisation beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle sind in einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen bis zur beginnenden Salzhaut und durch abermaliges Erkaltenlassen weitere Kristallisationen von reinem Kupfervitriol erzielt werden. Die kleinen Verunreinigungen des metallischen Kupfers, wie Eisen, Nickel usw., verbleiben hierbei in der letzten Mutterlauge, so daß die ersten Kristallisationen aus reinem Kupfersulfat bestehen. Eisenhaltige Kupfervitriolkristalle können, wie oben erörtert, nötigenfalls von Eisen befreit werden.

Da, wie obige Gleichungen zeigen, 1 At. Kupfer (63,6 Gew.-Tle. Cu) 1 Mol. Kupfersulfat (249,6 Gew.-Tle. $CuSO^4 + 5H^2O$) liefert, so werden die nach vorstehenden Vorschriften angewendeten 30 Gew.-Tle. Kupfer theoretisch 117,7 Gew.-Tle. Kupfervitriol ergeben:

$$\underset{(63,6)}{Cu} : \underset{(249,6)}{CuSO^4 + 5H^2O} = 30 : x; \quad x = 117,7.$$

In praxi wird die Ausbeute eine etwas geringere sein, da das metallische Kupfer nicht chemisch rein ist und die letzten Mutterlaugen meist nur wenig gut ausgebildete, als roher Kupfervitriol zu verwendende Kristalle liefern.

Eigenschaften. Das Kupfersulfat bildet im wasserhaltigen Zustande: $CuSO^4 + 5H^2O$, durchsichtige, tiefblaue, trikline Kristalle vom spezif. Gew. 2,28. An kaltem Wasser bedarf das Salz $2^1/_2$ Tle., an heißem Wasser etwas mehr als $^1/_2$ Tl. zur Lösung.

Nach Poggiale lösen 100 Tle. Wasser:

bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	36,95	42,31	48,81	56,9	65,83	77,39	94,6	118,03	156,44	203,32 Tle. $CuSO^4 + 5H^2O$.

Die wässerige Lösung des Kupfervitriols ist durch zweiwertige Cupriionen $Cu^{\cdot\cdot}$ lasurblau gefärbt; sie besitzt (infolge hydrolytischer Spaltung) saure Reaktion und widrigen, herben Geschmack. Durch Zusatz von Salzsäure oder von Chlornatrium nimmt die Lösung des Kupfervitriols, infolge der Bildung von Kupferchlorid, eine grüne Farbe an, welche jedoch auf Zusatz von viel kaltem Wasser wieder in Blau übergeht (s. S. 994).

In verdünntem Alkohol löst sich das Kupfersulfat etwas auf, in absolutem Alkohol ist es unlöslich. In trockener Luft verwittert das Salz nur sehr oberflächlich. Bei 100° verliert es 4 Mol. Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $CuSO^4 + H^2O$, welche eine bläulichweiße Farbe besitzt. Die gleiche Verbindung resultiert beim wiederholten Kochen von zerriebenem Kupfersulfat mit absolutem Alkohol. Das fünfte Molekül Kristallwasser wird erst bei einer Temperatur über 200° ausgetrieben. Das vollkommen entwässerte Kupfersulfat ist von weißer Farbe. Dasselbe zieht mit großer Begierde wieder Wasser an und färbt sich infolgedessen blau. Wegen dieser Eigenschaft benutzt man das wasserfreie Kupfersulfat zum Entwässern organischer Flüssigkeiten, sowie zum qualitativen Nachweis kleiner Mengen von Wasser in denselben.

Das wasserfreie Kupfersulfat wird in farblosen Kristallen erhalten, wenn man konzentrierte Schwefelsäure auf Kupfer in verschlossenen Gefäßen einwirken läßt.

Erhitzt man das Kupfersulfat zur schwachen Rotglut, so entweicht ein Teil der Schwefelsäure und es bleibt ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung zurück. Bei Weißglut findet eine vollständige Zersetzung statt in Kupferoxyd, Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Basische Kupfersulfate von wechselnder Zusammensetzung werden auch gebildet, wenn man eine wässerige Lösung des normalen Sulfats mit Kupferhydroxyd oder mit Kupfercarbonat erwärmt, oder wenn man dieselbe mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronlauge versetzt. Zu diesen basischen Kupfersulfaten zählt der Bronchantit: $2\,CuSO^4 + 5\,Cu(OH)^2$, welcher sich als Mineral in grünen rhombischen Tafeln findet, ferner das in der Technik als Malerfarbe verwendete Casselmannsche Grün, welches der Formel $CuSO^4 + 3\,Cu(OH)^2 + 4\,H^2O$ entspricht. Letztere Verbindung entsteht durch Vermischen siedender Lösungen von Kupfervitriol und Kaliumacetat.

In konzentrierter Salzsäure löst sich das Kupfersulfat unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus welcher bei genügender Konzentration Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2\,H^2O$, auskristallisiert, während freie Schwefelsäure in Lösung bleibt. Auch das wasserfreie und das wasserhaltige, gepulverte Kupfersulfat absorbieren unter Wärmeentwickelung 2 Mol. Chlorwasserstoff, indem Kupferchlorid und freie Schwefelsäure gebildet werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Kupfersulfats, um aus Gasgemengen Chlorwasserstoff zu entfernen, z. B. bei gewissen Bestimmungsmethoden des Kohlensäureanhydrids usw.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert das Kupfersulfat Doppelsalze, welche isomorph mit denen sind, welche das Magnesium-, Zink- und Ferrosulfat mit den gleichen Salzen liefern, z. B.: $CuSO^4 + K^2SO^4 + 6\,H^2O$, $CuSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O$ usw.

Läßt man den Kupfervitriol aus einer Lösung kristallisieren, welche gleichzeitig Eisenoxydul-, Magnesium- oder Zinksulfat enthält, so scheiden sich isomorphe Mischungen von Kupfersulfat mit diesen Salzen, sogenannte gemischte Vitriole, aus. Überwiegt in diesen Lösungen der Gehalt an Kupfersulfat, so entstehen trikline Kristalle von der Form des Kupfervitriols, welche 5 Mol. Wasser enthalten; ist dagegen ein Überschuß der Sulfate des Eisens, Magnesiums oder Zinks vorhanden, so resultieren monokline oder rhombische Kristalle von der Form letzterer Sulfate, welche 7 Mol. Wasser enthalten.

Bringt man in eine übersättigte wässerige Kupfersulfatlösung ein Kriställchen Eisenvitriol, so scheidet sich das Kupfersulfat in wenig beständigen Kristallen der Formel $CuSO^4 + 7\,H^2O$ aus.

Anwendung. Der Kupfervitriol findet außer zu arzneilichen Zwecken eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. in der Färberei, in der Kattundruckerei, in der Galvanoplastik, zur Herstellung von Kupferfarben, zum Imprägnieren des Holzes, als Mittel gegen Peronospera in den Weinbergen, zum Kälken des Saatgetreides, zur Füllung galvanischer Batterien usw.

Spezifisches Gewicht wässeriger Kupfersulfatlösung bei 15° nach Gerlach:

Proz. $CuSO^4 + 5H^2O$:	5	8	10	15	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,0319	1,0516	1,0649	1,0993	1,1345	1,1738	1,2146

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Kupfervitriols ergibt sich zunächst durch die unter *Cuprum sulfuricum crudum* erörterten Kennzeichen, weiter wird sie an folgendem Verhalten erkannt: 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates werden in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht und aus derselben das Kupfer vollständig durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat (*A*), welches nach dem Abfiltrieren des Schwefelkupfers erhalten wird, hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: fremde Salze —, ebensowenig verursache ein Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Trübung oder Fällung: Eisen, Zink usw.

Wollte man unterscheiden, ob die durch Ammoniak- und Schwefelammoniumzusatz in obigem Filtrat (*A*) verursachte Trübung nur von Eisen oder gleichzeitig von Eisen und Zink herrühre, so würde man einen Teil desselben, nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum, zur Oxydierung des etwa vorhandenen Eisens mit etwas Salpetersäure zu kochen und dann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Überschuß zu versetzen haben. Ein hierbei entstehender brauner, flockiger, sich vielleicht erst nach einiger Zeit abscheidender Niederschlag beweist die Anwesenheit des Eisens. Filtriert man den etwa entstandenen Eisenniederschlag ab, so kann in dem Filtrat (*B*) das Zink durch Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden: weiße Trübung, die sich meist erst nach längerem Stehen in Flocken absetzt.

Behufs spezieller Prüfung auf Magnesium- und Calciumsulfat versetze man einen Teil des ammoniakalischen Filtrats (*B*) mit Natriumphosphatlösung. Bei Abwesenheit jener Verbindungen tritt weder sofort, noch nach längerer Zeit eine Trübung oder kristallinische Fällung ein.

Kupfer-Ammoniumsulfat: $[CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O]$.

Molekulargewicht: 245,6 (*244,05 H = 1*).

(In 100 Tln., CuO: 32,41, SO^3: 32,58, NH^3: 27,68, H^2O: 7,33.)

Syn.: *Cuprum sulfuricum ammoniatum, Cuprum sulfuricum ammoniacale, Ammonium cuprico-sulfuricum*, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Geschichtliches. Das Kupfer-Ammoniumsulfat ist zuerst von Stisser in Helmstedt im Jahre 1693 bereitet und als *Arcanum epilepticum* arzneilich angewendet worden.

Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich zunächst ein blauer Niederschlag von Basisch-Kupfersulfat aus, welcher sich bei weiterem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu einer intensiv lasurblauen, die komplexen Cupri-Ammoniakionen $Cu(NH^3)^{4\cdot\cdot}$ enthaltenden Flüssigkeit wieder auflöst. Letztere enthält Kupfer-Ammoniumsulfat, welches sich bei längerem Stehen oder nach dem Überschichten mit starkem Alkohol daraus in durchsichtigen, lasurblauen Kristallen abscheidet.

Darstellung. 1 Tl. reinen, zerriebenen Kupfersulfats werde in 3 Tln. offizinellen Salmiakgeistes (etwa 10 Proz. NH^3) gelöst und alsdann die klare, nötigenfalls durch Asbest filtrierte Flüssigkeit, unter Umrühren mit 6 Tln. Alkohol versetzt. Der hierdurch entstandene blaue, kristallinische Niederschlag werde auf einem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen gepreßt und zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen werde das Präparat sofort in gut verschließbare Gefäße gebracht und im Dunkeln aufbewahrt.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete Kupfer-Ammoniumsulfat bildet ein lasurblaues, kristallinisches Pulver. Beim Überschichten der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Alkohol resultiert das Präparat in durchsichtigen, lasurblauen, rhombischen Prismen.

Bei der Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefäßen, schneller noch beim Liegen an der Luft erleidet das Kupfer-Ammoniumsulfat eine Zersetzung, indem Ammoniak und Wasser entweichen und ein Gemenge basischer Sulfate zurückbleibt. Wird das Präparat auf 150° erwärmt, so verbleibt eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung $CuSO^4 + 2NH^3$. Bei 260° findet eine weitere Zersetzung des Kupfer-Ammoniumsulfats statt, als deren Endprodukt wasserfreies Kupfersulfat resultiert.

Das Kupfer-Ammoniumsulfat kann aufgefaßt werden als Kupfervitriol: $CuSO^4 + 5H^2O$, in dem 4 Mol. Kristallwasser durch 4 Mol. NH^3 ersetzt sind: $CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$, oder auch als das Sulfat des komplexen Cupri-Ammoniakions $Cu(NH^3)^{4\cdot\cdot}$, $[Cu(NH^3)^4]SO^4 + H^2O$.

Die Verbindung $CuSO^4 + 2NH^3$ kann als Ammoniumsulfat betrachtet werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Kupfer ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}Cu\right\}SO^4$, bzw. als das Sulfat des Cupri-Ammoniakions $Cu(NH^3)^{\cdot\cdot}$.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $CuSO^4 + 5NH^3$ wird gebildet durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas über entwässerten Kupfervitriol.

Das Kupfer-Ammoniumsulfat: $CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$, löst sich in $1\frac{1}{2}$ Tln. kalten Wassers zu einer tiefblauen, alkalisch reagierenden Flüssigkeit, welche durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von Basisch-Kupfersulfat getrübt wird.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupfer-Ammoniumsulfats ergibt sich zunächst durch das Äußere und die vollkommene Löslichkeit desselben in $1\frac{1}{2}$ Tln. Wasser. Die normale Zusammensetzung des Präparats ergibt sich durch den Gewichtsverlust, welchen dasselbe bei sehr schwachem Glühen erleidet. Derselbe betrage 35 Proz.

Cuprum aluminatum. Lapis divinus. Unter diesen Bezeichnungen gelangt eine bläulichweiße, kampherartig riechende Masse zur arzneilichen Anwendung, welche aus einem Gemisch von Kupfervitriol, Salpeter, Alaun und Kampher besteht.

Darstellung. Ein Gemisch aus je 16 Tln. reinen Kupfervitriols, Kaliumnitrats und Kaliumalauns werde fein gepulvert und in einem Porzellanschälchen bei mäßigem Feuer geschmolzen. Der geschmolzenen, vom Feuer entfernten Masse werde alsdann noch 1 Tl. zerriebener Kampher, welcher zuvor mit 1 Tl. gepulverten Alauns gemischt war, schnell zugemischt und dann die Masse auf eine Porzellanplatte ausgegossen.

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Es löse sich in 16 Tln. kalten Wassers bis auf einen unbedeutenden Rückstand.

Kupferchlorat: $Cu(ClO^3)^2 + 6 H^2O$, bildet blaue, sehr leicht lösliche Kristalle. Dasselbe wird erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Kupferoxyd in Chlorsäure oder durch Umsetzung von Baryumchlorat- mit Kupfersulfatlösung.

Kupfernitrat: $Cu(NO^3)^2 + 3 H^2O$.

Molekulargewicht: 241,6 *(239,88 H = 1).*

(In 100 Tln., CuO: 32,95, N^2O^5: 44,70, H^2O: 22,35.)

Syn.: *Cuprum nitricum, Cuprum oxydatum nitricum,* salpetersaures Kupferoxyd, salpetersaures Kupfer.

Geschichtliches. Das Kupfernitrat ist bereits von Glauber (1648) durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure bereitet worden. Kristallisiert wurde dasselbe zuerst von Boyle (1664) erhalten.

Das Kupfernitrat wird erhalten durch Auflösen von metallischem Kupfer, von Kupferoxyd oder von Basisch-Kupfercarbonat in verdünnter Salpetersäure.

Darstellung. In einem geräumigen Kolben übergieße man 1 Tl. zerkleinerten metallischen Kupfers (Drehspäne oder Schnitzel) mit 11 Tln. offizineller reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) und erwärme das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade. Sobald die Einwirkung der Salpetersäure etwas nachläßt, erwärme man etwas stärker und fahre damit so lange fort, bis alles Kupfer gelöst ist:

$3 Cu$	+	$8 HNO^3$	=	$2 NO$	+	$4 H^2O$	+	$3 Cu(NO^3)^2$
Kupfer		Salpetersäure						Kupfernitrat
(190,8)		(504 ≐ 2016 von 25 Proz.)						

Da das Stickoxyd, welches bei dem Auflösen des Kupfers in Salpetersäure gebildet wird, bei der Berührung mit der Luft sich in orangefarbene Dämpfe von Stickstoffdioxyd verwandelt, so nehme man die Operation an einem gut ventilierten Orte vor.

Ist das Kupfer von der Salpetersäure gelöst, so verdünne man die Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht destillierten Wassers, filtriere, dampfe dieselbe in einer Porzellanschale bis zur Salzhaut ein und lasse hierauf erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Trichter, zwischen porösen Tonplatten oder Dachziegeln wiederholt zu pressen, alsdann an einem mäßig warmen, trockenen Orte schnell zu trocknen und hierauf so bald als möglich in wohl verschließbare Gefäße zu bringen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Kristallisation von Kupfernitrat erzielt werden.

Die kleinen Mengen von Eisen, welche in dem metallischen Kupfer enthalten sind, verbleiben bei dieser Bereitungsmethode in den letzten Anteilen der Mutterlauge.

Will man das Kupfernitrat nicht in losen Kristallen, sondern nur als ein kristallinisches Pulver gewinnen, so dampfe man zunächst die salpetersaure Lösung unter Umrühren (besonders zuletzt) im Wasser- oder Sandbade zur Trockne ein, um noch etwa vorhandene freie Salpetersäure möglichst zu verjagen, löse den Rückstand in der drei- bis vierfachen Menge Wasser auf und entferne aus der so erhaltenen Lösung das Eisen durch etwas frisch gefälltes Kupferhydroxyd, wie es unter *Cuprum sulphuricum purum* angegeben ist. Die eisenfreie Lösung werde alsdann filtriert, mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt, hierauf unter Umrühren, bei mäßiger Wärme, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und schließlich an einem trockenen, 30 bis 40° warmen Orte so lange beiseite gestellt, bis sich die Masse in ein bröcke-

liges Pulver verwandelt hat. Letzteres werde dann in wohl verschließbare Gefäße gebracht.

Soll das salpetersaure Kupfer nur zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden, so genügt es, die eisenfreie Lösung desselben direkt im Sandbade zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand alsdann zu glühen (s. S. 997).

Da 1 At. Kupfer (63,6 Gew.-Tle.) 1 Mol. Kupfernitrat [241,6 Gew.-Tle. $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$] liefert, so wird 1 Gew.-Tl. reines metallisches Kupfer theoretisch 3,8 Gew.-Tle. dieses Salzes als Ausbeute ergeben:

$$63{,}6 : 241{,}6 = 1 : x; \quad x = 3{,}8.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger (s. S. 1004).

Eigenschaften. Das Kupfernitrat: $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$, bildet tiefblaue Prismen von ätzend metallischem Geschmack, welche in Wasser und in Alkohol sehr leicht, und zwar mit saurer Reaktion löslich sind. Bei niedriger Temperatur kristallisiert das Kupfernitrat in tafelförmigen Kristallen, welche 6 Mol. Wasser enthalten: $Cu(NO^3)^2 + 6H^2O$. An feuchter Luft zerfließen die Kristalle. Das wasserfreie Kupfernitrat ist nicht bekannt, da das kristallisierte Salz schon bei 100° neben Wasser Salpetersäure abgibt und sich infolgedessen teilweise in ein grünes, basisches Salz verwandelt. Bei Glühhitze geht das Kupfernitrat in Kupferoxyd (s. S. 997) über.

In konzentrierter Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupfernitrat mit tiefblauer Farbe in Gestalt von Kupfer-Ammoniumnitrat: $Cu(NO^3)^2 + 4NH^3$, bzw. $Cu(NH^3)^4(NO^3)^2$.

Das Kupfernitrat findet in der Färberei und in der Kattundruckerei, sowie zur Darstellung von Kupferoxyd Verwendung.

Die Prüfung des Präparats werde in gleicher Weise wie die des reinen Kupfersulfats auf Eisen-, Zink-, Calcium-, Magnesium- und Alkaliverbindungen ausgeführt.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Kupfernitratlösung nach Franz bei 17,5° C:

Proz. $Cu(NO^3)^2$:	5	10	15	20	25	30
Spezif. Gew.:	1,0452	1,0942	1,1442	1,2036	1,2644	1,3298

Kupferphosphat: $Cu^3(PO^4)^2 + 3H^2O$, scheidet sich als ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu überschüssiger Kupfersalzlösung gewöhnliches Natriumphosphat setzt (Mitscherlich), oder reiner, wenn man Basisch-Kupfercarbonat in verdünnter Phosphorsäure löst und diese Lösung auf 70° C erwärmt (Debray).

Im Mineralreich finden sich mehrere basische Kupferphosphate, z. B.: Libethenit: $4CuO . P^2O^5 + H^2O$, Tagilit: $4CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Ehlit: $5CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Phosphorchalcit oder Pseudomalachit: $6CuO . P^2O^5 + 3H^2O$.

Kupferarsenit, Arsenigsaures Kupfer: $CuHAsO^3$, findet als Scheelesches Grün oder schwedisches Grün Verwendung. Dasselbe wird als zeisiggrüner, nicht ganz konstant zusammengesetzter Niederschlag durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arsenigsaurem Kalium erhalten (Scheele 1778). Von Kalilauge wird es mit blauer Farbe gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, Kupferoxydul aus. Kupfermetarsenit: $Cu(AsO^2)^2 + 2H^2O$, entsteht als schön hellgrüner, amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen von alkoholischer

Kupferchloridlösung mit einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Alkohol von 50 Proz. (Stavenhagen).

Eine Doppelverbindung von metarsenigsaurem und arsenigsaurem Kupfer ist in dem Schweinfurter Grün (s. II. organischer Teil) enthalten.

Kupferarsenat: arsensaures Kupfer: $Cu^3(AsO^4)^2 + 4H^2O$, entsteht als ein blauer, amorpher Niederschlag beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Kupfernitrat und Calciumarsenat mit wenig Wasser auf 50 bis 60° C (Debray). Beim Zusammenbringen der Lösungen von Kupfervitriol und von arsensaurem Alkali werden, je nach den Mengenverhältnissen, Kupferarsenate verschiedener Zusammensetzung gebildet. Durch Einwirkung von Zweibasisch-Natriumarsenat auf überschüssige Kupferchloridlösung wird ein weißer Niederschlag der Formel $Cu^3(AsO^4)^2 + Cu(OH)^2$ gebildet. Aus dem Filtrat hiervon wird durch Natriumacetat neutrales Kupferarsenat: $Cu^3(AsO^4)^2 + 4H^2O$, als blauer Niederschlag abgeschieden (Hirsch). Aus der Lösung des Kupfercarbonats in wässeriger Arsensäure scheiden sich beim Stehen oder beim Erwärmen auf 70° C blaue Blättchen der Verbindung $CuHAsO^4 + H^2O$ ab, welche durch kochendes Wasser in Olivenit (s. unten) verwandelt werden (Debray).

Im Mineralreich findet sich das arsensaure Kupfer in Gestalt mehrerer basischer Salze, z. B. als Olivenit: $4CuO . As^2O^5 + H^2O$, Euchroit: $4CuO . As^2O^5 + 7H^2O$, Abichit oder Strahlerz: $6CuO . As^2O^5 + 3H^2O$, Chalkophyllit oder Kupferglimmer: $6CuO . As^2O^5 + 12H^2O$.

Kupferborat scheidet sich als ein grüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung aus beim Vermischen von Kupfersulfat und Boraxlösung.

Kupfercarbonat.

Ein neutrales Kupfercarbonat: $CuCO^3$, ist bis jetzt nicht bekannt. Von den Basisch-Kupfercarbonaten finden sich zwei in etwas größerer Menge im Mineralreich, nämlich der Malachit: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$, und der Azurit oder Kupferlasur: $2CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Der Malachit findet sich besonders im Ural und in Sibirien in smaragdgrünen, monoklinen Kristallen vom spezif. Gew. 3,7 bis 4,0, oder in derben, grünen, gestreiften und gebänderten Massen. Wegen seiner schön grünen Farbe und seiner Politurfähigkeit findet der Malachit Verwendung zur Herstellung von Schmucksachen, Vasen, Tischplatten usw. Die unansehnlichen Stücke dienen zur Herstellung von metallischem Kupfer. Eine gleiche Zusammensetzung wie der Malachit besitzt auch der grüne Überzug, welcher sich auf metallischem Kupfer und dessen Legierungen bildet, wenn dasselbe mit Luft und Wasser in Berührung kommt (Patina, edler Grünspan; *Aerugo nobilis*). Dasselbe gilt von dem blaugrünen Niederschlage, welcher durch Kalium- oder Natriumcarbonat in der erwärmten Lösung eines Kupfersalzes hervorgerufen wird (s. unten).

Künstliche Malachitkristalle entstehen, wenn man porösen Kalkstein in eine wässerige Kupfernitratlösung von 1,1 spezif. Gew. legt, denselben, wenn er sich mit Basisch-Kupfernitrat bedeckt hat, dann in Sodalösung vom spezif. Gew. 1,04 bringt und ihn hierin einige Tage liegen läßt (Becquerel).

Das sogenannte Mineralgrün des Handels besteht aus gemahlenem Malachit oder aus gefälltem Basisch-Kupfercarbonat.

Der Azurit oder Kupferlasur kommt zusammen mit dem Malachit in tiefblauen, monoklinen Kristallen vom spezif. Gew. 3,5 bis 3,88 oder in derben, dichten Massen vor. Künstlich soll Azurit in kristallinischen Massen entstehen, wenn kristallisiertes Kupfernitrat mit überschüssigen Kreidestück-

chen unter einem Druck von drei bis vier Atmosphären erhitzt wird (**Debray**). In einer Lösung von saurem Natriumcarbonat löst sich der Azurit in der Wärme auf; beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein grünes Pulver von Malachit aus. Auch der Kupferlasur dient, ähnlich wie der Malachit, zur Herstellung von Schmuckgegenständen usw. In fein gepulvertem Zustande kommt dieses Mineral unter dem Namen **Bergblau** als Malerfarbe im Handel vor.

Basisch-Kupfercarbonat: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Molekulargewicht: 221,2 *(219,51 H = 1)*.

(In 100 Tln., Cu: 71,97, CO^2: 19,89, H^2O: 8,14.)

Syn.: *Cuprum carbonicum*, *Cuprum subcarbonicum*, *Cuprum oxydatum carbonicum*, basisches kohlensaures Kupfer.

Geschichtliches. Das Basisch-Kupfercarbonat lehrte bereits **Geber** (8. Jahrh.) durch Fällen einer Kupferlösung mit Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) bereiten.

Darstellung. In einem blanken kupfernen Kessel erhitze man eine Lösung von 12 Tln. reinen, kristallisierten Natriumcarbonats in 50 Tln. Wasser auf etwa 50 bis 60° und gieße in dieselbe in einem dünnen Strahle eine 50 bis 60° warme Lösung von 10 Tln. reinen Kupfervitriols in 100 Tln. Wasser unter Umrühren ein:

$$2(CuSO^4 + 5H^2O) + 2(Na^2CO^3 + 10H^2O) = [CuCO^3 + Cu(OH)^2]$$

Kupfersulfat (499,2) — Natriumcarbonat (572) — Basisch-Kupfercarbonat (221,2)

$$+ 2Na^2SO^4 + CO^2 + 29H^2O$$

Natriumsulfat — Kohlensäureanhydrid — Wasser

Hierauf prüfe man die Mischung, ob sie noch schwach alkalisch reagiert, anderenfalls füge man noch so viel Natriumcarbonatlösung zu, bis diese Reaktion eintritt, und lasse dann den entstandenen amorphen Niederschlag unter zeitweiligem Umrühren bei mäßiger Wärme so lange stehen, bis er sich kristallinisch abgesetzt hat. Ist dies eingetreten, so gieße man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst ab und rühre dann denselben wiederholt mit heißem Wasser an, um nach jedesmaligem Absetzen die klare Flüssigkeit durch Abgießen von dem Niederschlage zu trennen. Schließlich sammle man das Basisch-Kupfercarbonat auf einem Filter oder Kolatorium und wasche es noch so lange mit heißem Wasser aus, bis im Filtrat durch Chlorbaryum keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr eintritt. Hierauf presse man den Niederschlag und trockne denselben.

Die Natriumcarbonat- und Kupfersulfatlösung dürfen nicht zu heiß miteinander gemischt, ebenso darf das amorphe Basisch-Kupfercarbonat nicht zu stark mit der Mutterlauge erwärmt werden, da sonst der Niederschlag mißfarbig wird.

Da nach obigen Gleichungen 499,2 Tle. Kupfervitriol 221,2 Tle. Basisch-Kupfercarbonat liefern, so werden aus 10 Tln. Kupfervitriol theoretisch 4,43 Tle. Basisch-Kupfercarbonat erhalten:

$$499{,}2 : 221{,}2 = 10 : x; \quad x = 4{,}43.$$

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben durch Fällung bereitete Basisch-Kupfercarbonat bildet ein blaugrünes, körnig-kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich jedoch leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniakflüssigkeit auflöst. Auch von saurem Kalium- und Natriumcarbonat

wird das Basisch-Kupfercarbonat bei gelinder Wärme zu einer blauen Flüssi keit gelöst, aus der sich allmählich tief blau gefärbte Doppelverbindunge von Kupfer- und Alkalicarbonat abscheiden, z. B. $Na^2CO^3 + CuCO^3 + 3H^2($ Kupfer-Natriumcarbonat.

In konzentrierter Lösung von Ammoniumcarbonat löst sich das Basisc Kupfercarbonat mit tiefblauer Farbe auf. Alkohol scheidet aus dieser Lösu blaue prismatische Kristalle von Kupfer-Ammoniumcarbonat: CuC($+ 2NH^3$ oder $(NH^3)^2Cu.CO^3$, ab.

Werden Kupfersulfat- und Natriumcarbonatlösung in der Kälte z sammen gebracht, so scheidet sich ein blauer, amorpher Niederschlag d Verbindung $[CuCO^3 + Cu(OH)^2 + H^2O]$ aus, welcher erst bei länger Stehen oder beim Erwärmen auf 50 bis 60° C in das blaugrüne Carbon $[CuCO^3 + Cu(OH)^2]$ übergeht.

Bei 150° erleidet das gefällte Basisch-Kupfercarbonat noch keine Ve änderung; erst bei 200° verliert es Kohlensäureanhydrid und über 30 Wasser. Der schließlich verbleibende Rückstand besteht aus Kupferoxy Beim Kochen mit Wasser nimmt das Basisch-Kupfercarbonat allmählich ein braune Farbe an.

Prüfung. Das Basisch-Kupfercarbonat werde in gleicher Weise w das Kupferoxyd (s. S. 999) auf einen Gehalt an Schwefelsäure, Eisen-, Zink Calcium- und Alkaliverbindungen geprüft.

Kupfersilicat, kieselsaures Kupfer, findet sich im Mineralreic als Dioptas oder Kupfersmaragd: $CuSiO^3 + H^2O$, und als Kiese kupfer oder Kupfergrün (Kieselmalachit, Chrysokoll): $CuSiO^3 + 2H^2($ Künstlich wird Kupfersilicat als blaugrüner Niederschlag erhalten beim Ve mischen von Kupfersulfat- und Wasserglaslösung.

Kupferstannat, zinnsaures Kupfer: $CuSnO^3$, dargestellt dur Fällung von Kupfervitriollösung mit zinnsaurem Natrium, findet als Ge teles Grün technische Verwendung.

Kupferchromat: $3CuO, CrO^3 + 2H^2O$, scheidet sich als braun Niederschlag aus beim Vermischen siedender Lösungen von Kupfersulf und Kaliumchromat.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kupfer in zwei Verhältnissen:

Cu^2S: Kupfersulfür,
CuS: Kupfersulfid.

Kupfersulfür, Cuprosulfid: Cu^2S, kommt im Mineralreich v als Kupferglanz in bleigrauen, metallglänzenden, rhombischen, meist tafe förmigen Kristallen vom spezif. Gew. 5,97. Künstlich wird dasselbe als ei schwarzgraue Masse erhalten durch Zusammenschmelzen von Kupfer m Schwefel im Verhältnis von 4 : 1, oder durch Glühen von Kupfersulfid i Wasserstoffstrome.

Das Kupfersulfür findet sich ferner in der Natur in Verbindung m anderen Schwefelmetallen, so z. B. mit Schwefeleisen als Kupferkie $Cu^2S + Fe^2S^3$, und als Buntkupfererz: $3Cu^2S + Fe^2S^3$; mit Schwef silber als Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$; mit Schwefelantimon a Kupferantimonglanz: $Cu^2S + Sb^2S^3$; mit Schwefeleisen, Schwefelantimo Schwefelzink, Schwefelsilber usw. in den Fahlerzen.



Kupfersulfid, Cuprisulfid: CuS, findet sich nur ziemlich selten in der Natur als Kupferindig oder Covellin in dunkelblauen, hexagonalen Kristallen vom spezif. Gew. 5,6 oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe als eine blaue Masse erhalten durch Erhitzen von fein verteiltem Kupfer mit überschüssigem Schwefel auf 450°.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupferoxydsalzes wird das Kupfersulfid als ein blauschwarzer, an der Luft sich leicht oxydierender, amorpher Niederschlag erhalten.

Das natürlich vorkommende und das auf trockenem Wege künstlich dargestellte kristallinische Kupfersulfid finden in feiner Verteilung als Ölblau oder Vernets Blau Verwendung.

Stickstoffkupfer, Kupfernitrid, entsteht als dunkelgrünes Pulver beim Leiten von Ammoniak über glühendes Kupfer.

Phosphorkupfer wird gebildet beim Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Kupfer. Aus dem auf diese Weise gebildeten Phosphorkupfer lassen sich durch Zusammenschmelzen mit Kupfer Legierungen von bestimmtem Phosphorgehalt gewinnen. Bei geringem Phosphorgehalt ist das Kupfer noch rot gefärbt, bei größerem Phosphorgehalt (über 4 Proz.) ist es stahlgrau bis silberweiß. Phosphorhaltiges Kupfer ist leichter schmelzbar, als reines Kupfer, aber bei weitem härter und zäher als letzteres.

Arsenkupfer. Kupfer und Arsen verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen. Ein Arsengehalt färbt das Kupfer weiß und macht es sehr spröde (kalt- und rotbrüchig). Cu^5As^2 scheidet sich nach Reinsch als glänzende schwarze Masse ab beim Erhitzen von salzsaurer Arsenigsäureanhydridlösung mit Kupferfolie (vgl. S. 405). $Cu^{18}As^2$ kommt natürlich als Whitneyit, $Cu^{12}As^2$ als Algodonit vor.

Quecksilber, Hg.

Atomgewicht: 200 *(198,5 H = 1)*. Molekulargewicht: 200; zweiwertig.

Geschichtliches. Das metallische Quecksilber — *Hydrargyrum, Argentum vivum, Mercurius vivus* — war schon im Altertum, jedoch später als Gold und Silber, bekannt. Dasselbe wird zuerst in den Schriften von Aristoteles (4. Jahrh. v. Chr.) und von Theophrast (um 300 v. Chr.) erwähnt. Letzterer beschreibt die Bereitungsweise des flüssigen Silbers aus dem Zinnober. Die Bezeichnung *Hydrargyrum*, abgekürzt: Hg, ist abgeleitet von *ὑδράργυρος* (*ὕδωρ*, Wasser und *ἄργυρος*, Silber).

Die Römer nannten das Quecksilber *Argentum vivum*, wogegen die Alchemisten die Bezeichnung *Mercurius vivus* einführten, um dadurch auf die Flüchtigkeit und Beweglichkeit desselben hinzuweisen.

Obschon das Quecksilber im Mittelalter bereits in ausgedehnterem Maße, teils zu arzneilichen Zwecken, teils zu Versuchen der Herstellung edler Metalle verwendet wurde, war doch die Kenntnis der chemischen Natur dieses Elementes bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts eine sehr mangelhafte, indem bis dahin das Quecksilber nur als ein metallähnlicher Stoff, nicht aber als ein Metall selbst betrachtet wurde.

Vorkommen. Das Quecksilber findet sich im Mineralreich nur in geringer Verbreitung, und zwar kommt es teils gediegen, teils in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Schwefel, vor. Im gediegenen Zustande — Jungfern-Quecksilber — findet sich das Quecksilber in Gestalt von kleineren oder größeren Tröpfchen, welche

in den Gesteinsmassen, besonders in den Quecksilbererzen, eingesprengt sind. Beträchtlicher als im gediegenen Zustande ist das Vorkommen des Quecksilbers in Verbindung mit Schwefel: Zinnober, HgS. In Verbindung mit Chlor bildet das Quecksilber das seltene Mineral Quecksilberhornerz: Hg^2Cl^2, in Verbindung mit Jod den Coccinit: HgJ^2, legiert mit Silber und Gold das Silberamalgam und das Goldamalgam, in Verbindung mit Selen das Selenquecksilber: HgSe. Auch in einigen Fahlerzen, sowie in einigen rheinischen und spanischen Zinkblenden ist das Quecksilber gefunden worden.

Gediegen und als Zinnober kommt das Quecksilber in größerer Menge vor bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; in geringerer Menge kommt es vor bei Mörsfeld und Moschellandsberg in Rheinbayern; in einigen Gegenden Kärntens, Steiermarks, Böhmens, Ungarns, Siebenbürgens. Beträchtlicher sind die Quecksilbervorkommnisse in Nevada und Utah in den Vereinigten Staaten; in Huancavelica in Peru; in Neu-Almaden, Neu-Idria, Enriqueta, St. Carlos, Sulphur-Bank bei Clear-Lake, Redington in Californien; in Mexiko, in Neu-Süd-Wales, auf Borneo, in China, in Japan, am Ural, in Nikitowka im Gouvernement Jekaterinoslaw (Rußland) usw.

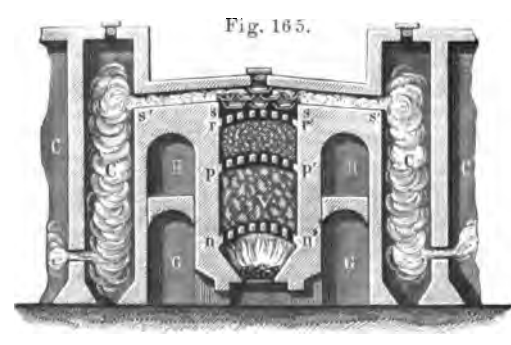
Darstellung. Die Hauptmenge des im Handel befindlichen metallischen Quecksilbers wird aus dem Zinnober bereitet. In Idria wird zu diesem Behufe das zinnoberhaltige Gestein in Öfen geröstet, welche auf beiden Seiten mit einer Anzahl von Kondensationskammern in Verbindung stehen (Fig. 165), in denen sich die Quecksilberdämpfe verdichten. Das Schwefelquecksilber (Zinnober) zerfällt hierbei in Quecksilber und Schwefligsäureanhydrid:

$$HgS + 2O = Hg + SO^2.$$

Um die letzten Anteile des Quecksilberdampfes zu verdichten, läßt man auf beiden Seiten durch die letzte Kammer Wasser fließen.

An Stelle der durch Fig. 165 illustrierten Öfen mit periodischem Betriebe wendet man jezt meist Öfen an, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Fig. 166 illustriert den in Idria benutzten Exelischen Schachtofen, welcher außen mit einer Eisenpanzerung versehen ist, um die Verflüchtigung des Quecksilbers durch das Mauerwerk zu verhindern. Der 4 m hohe Schacht ist mit drei seitlichen Feuerungen (A) und ebensoviel Öffnungen (B) zur Entfernung der abgerösteten Erze versehen. Die Tür D wird nur bei der Entleerung des Ofens geöffnet. Der Raum zwischen der unteren Entleerungsöffnung C und der oberen Öffnung B dient zur Abkühlung der durch B entfernten abgerösteten Erze und zur Vorwärmung der Verbrennungsluft für die Feuerungen A. Die

Fig. 165.



Beschickung des Ofens geschieht durch den Trichter E, welcher mit Konus und Wasserverschluß versehen ist. Die aus *F* entweichenden Quecksilberdämpfe werden in die durch Fig. 167 veranschaulichte gußeiserne Konden-

Fig. 166.

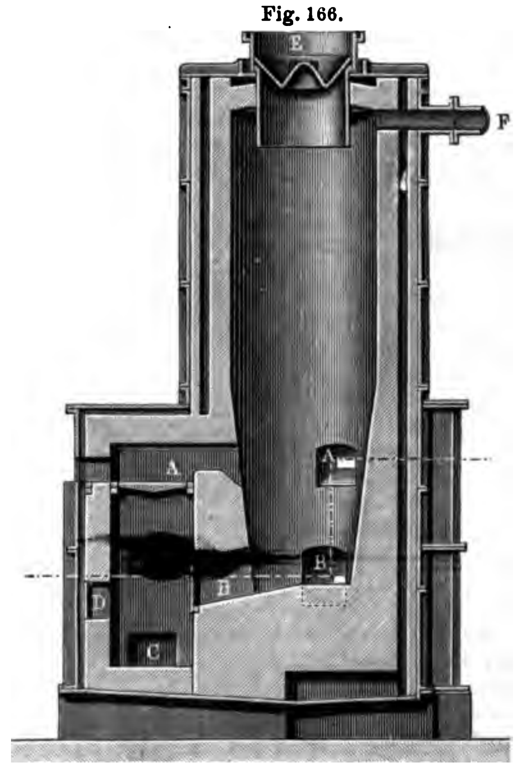
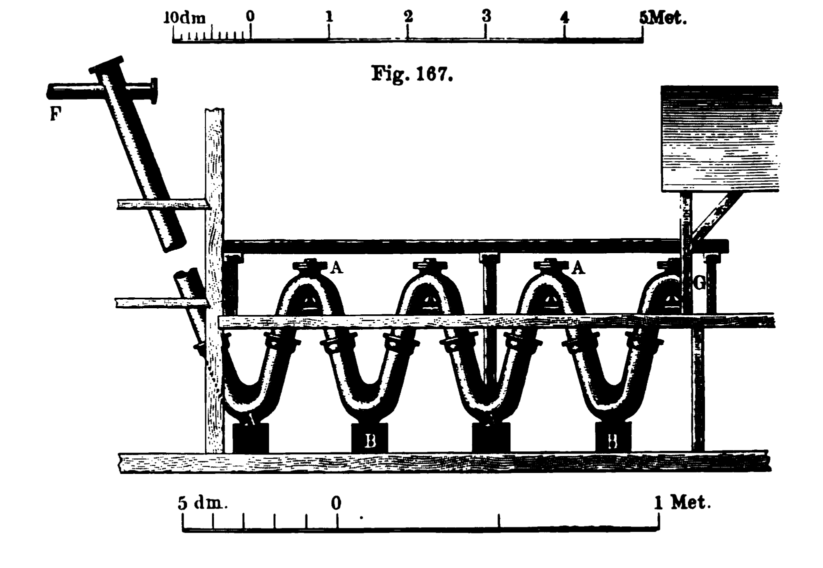


Fig. 167.

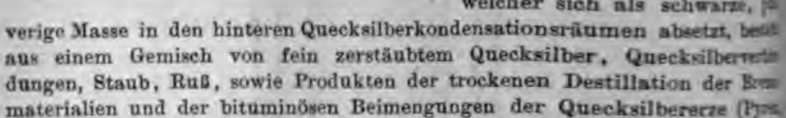


sationsvorrichtung geleitet. Die zickzackförmigen Röhren (*A*) tauchen mit den unten offenen Enden in Kästen (*B*), die mit Wasser gefüllt sind, und münden schließlich bei *G* in Kondensationskammern.

In Californien dienen zur Gewinnung des Quecksilbers teils ähnliche Vorrichtungen, wie in Idria, teils finden die von Knox, Livermore u. a. konstruierten kontinuierlichen Röstöfen Verwendung, welche auch die Verarbeitung quecksilberarmer Erze feinerer Verteilung gestatten.

In Almaden geschieht die Kondensation der Quecksilberdämpfe in konischen oder birnförmigen Tongefäßen — Aludeln —, welche ineinander gesteckt sind und so lange Reihen, sogenannte Aludelnschnüre (Fig. 167), bilden.

Fig. 168.



Der sogenannte Stupp, welcher sich als schwarze, pulverige Masse in den hinteren Quecksilberkondensationsräumen absetzt, besteht aus einem Gemisch von fein zerstäubtem Quecksilber, Quecksilberverbindungen, Staub, Ruß, sowie Produkten der trockenen Destillation der Brennmaterialien und der bituminösen Beimengungen der Quecksilbererze (Pyren, Chrysen, Fluoranthen). Aus diesem Material wird das Quecksilber teils auf mechanischem Wege, teils durch Destillation gewonnen.

In Böhmen (Horzowitz) wird der mit Toneisenstein gemengt vorkommende Zinnober mit Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd) in glockenförmigen Öfen geglüht und das auf diese Weise neben Schwefeleisen und Schwefligsäureanhydrid gebildete Quecksilber unter Wasser verdichtet.

In der Rheinpfalz glühte man früher das zinnoberhaltige Erz mit Ätzkalk in eisernen Retorten, wobei Schwefelcalcium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium zurückblieben, während Quecksilber dampfförmig entwich und unter Wasser in tönernen Vorlagen verdichtet wurde. Gegenwärtig wird in der Rheinpfalz kaum noch Quecksilber gewonnen. Dagegen wird in Oberhausen (Rheinprovinz) Quecksilber in beschränktem Maße dargestellt. Bei der dort stattfindenden Röstung quecksilberhaltiger Zinkblenden in Muffelöfen resultiert ein Flugstaub mit einem Gehalt von 6 bis 8 Proz. Quecksilber, ebenso enthält der Schlamm der Bleikammern, in welche das hierbei gebildete Schwefligsäureanhydrid, behufs Gewinnung von Schwefelsäure, eingeführt wird, etwa 4 Proz. Quecksilber. Aus beiden Materialien wird Quecksilber durch Destillation mit Ätzkalk gewonnen.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber wird durch dicke Leinwandsäcke filtriert und alsdann meist in schmiedeeisernen Flaschen von 38,5 kg Inhalt, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr in den Handel gebracht. Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält kleinere oder größere Mengen von Verunreinigungen mit anderen Metallen, z. B. Blei, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Wismut. Derartig verunreinigtes Quecksilber bedeckt sich leicht mit einem grauen Häutchen, welches aus den Legierungen der fremden Metalle mit Quecksilber — Amalgamen — besteht. Die Verunreinigungen des Quecksilbers mit anderen Metallen verursachen auch, daß das Quecksilber beim Laufen über weißes Papier nicht in runden, glänzenden Tröpfchen fließt, sondern einen Schweif nach sich zieht und gleichzeitig auch das Papier beschmutzt.

Reinigung. Um das Quecksilber von Staub und ähnlichen Verunreinigungen zu befreien, genügt es, dasselbe durch einen trockenen Trichter,

welcher lose mit Watte verstopft ist, zu filtrieren. Soll dagegen das käufliche Quecksilber von den metallischen Verunreinigungen befreit werden, so ist die Reinigung auf andere Weise zu bewirken. Zu diesem Behufe unterwirft man das zu reinigende Quecksilber der Destillation in einer eisernen Retorte, nachdem man es zuvor mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt hat, um das Überspritzen möglichst zu vermeiden.

Fig. 169.

Bequemer als diese Reinigungsmethode auf trockenem Wege ist die Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege. Letztere kann in folgender Weise zur Ausführung gelangen:

a) Das zu reinigende Quecksilber wird in einer starkwandigen, verschließbaren Flasche mit einem gleichen Volum reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), welche zuvor mit einem gleichen Gewicht Wassers gemischt ist, übergossen und damit 24 Stunden, unter zeitweiligem, kräftigem Umschütteln, beiseite gestellt. Die fremden Metalle, welche in dem zu reinigenden Quecksilber enthalten sind, werden hierbei durch die Salpetersäure teils direkt als Nitrate gelöst und so aus dem Quecksilber entfernt, teils setzen sie sich mit dem gleichzeitig entstehenden Quecksilberoxydulnitrat derartig um, daß etwa vorhandenes Silber, Kupfer, Blei, Wismut unter Ausscheidung von Quecksilber in lösliche Nitrate übergehen, Antimon und Zinn aber in Oxyde, welche leicht durch Abspülen und Filtrieren zu entfernen sind, verwandelt werden, z. B.:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2\,Ag$$
Quecksilberoxydulnitrat Silber

$$= 2\,AgNO^3 + 2\,Hg$$
Silbernitrat Quecksilber.

Nach Verlauf von 24 Stunden trenne man das Quecksilber mittels eines Scheidetrichters von der sauren Flüssigkeit (A) und wasche es wiederholt mit destilliertem Wasser, bis es keine saure Reaktion mehr zeigt. Hierauf trenne man das Metall von dem Wasser mittels eines Scheidetrichters und filtriere es, nach dem Abtrocknen mit Fließpapier, durch einen lose mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch ein durchstochenes Filter von dickem Filtrierpapier.

Die saure Flüssigkeit (*A*) kann wiederholt zur Reinigung einer weiteren Quantität Quecksilbers Verwendung finden. Um schließlich das in derselben gelöste Quecksilber wieder zu gewinnen, füge man Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zu, sammle den entstandenen Niederschlag, wasche ihn aus, und unterwerfe ihn, nach dem Trocknen, in einer eisernen Retorte der Destillation.

Auch durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, der von Zeit zu Zeit einige Tropfen Kaliumdichromatlösung zugesetzt werden, läßt sich das Quecksilber reinigen.

Behufs Reinigung größerer Quantitäten von Quecksilber, namentlich, wenn dieselbe häufiger vorkommt, empfiehlt sich die Anwendung des von L. Meyer empfohlenen Verfahrens: Aus dem Gefäße *A* (Fig. 169 a. v. S.) fließt das zu reinigende Quecksilber in einem sehr dünnen Strahle in das 1 bis $1^1/_2$ m lange, etwa 3 cm weite, mit mäßig verdünnter Eisenchloridlösung gefüllte Rohr *B*, dessen unteres, offenes Ende in dem wenig weiteren Zylinder *C* durch Quecksilber abgesperrt ist. Dieser Zylinder *C* muß wenigstens $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ der Höhe des Rohres *B* haben, damit das in dem Zylinder befindliche Quecksilber der Eisenchloridlösung das Gleichgewicht hält. Der Zylinder *C* hat oben eine Erweiterung mit seitlichem Abflußrohre, um das abfließende reine Quecksilber nach der untergestellten Flasche zu leiten. Das aus der unteren Spitze von *A*, die nicht in die Eisenlösung eintauchen darf, ausfließende Quecksilber kommt, nachdem es durch die Eisenchloridlösung gefallen ist, unten in sehr kleinen Tröpfchen an, welche nicht gleich zusammenfließen, weil sie von einer dünnen Haut von Quecksilberchlorür oder Subchlorür umgeben sind. Der Druck der nachfolgenden Quecksilberkügelchen preßt sie aber zusammen, so daß in den engen Zwischenraum zwischen *B* und *C* nur reines Metall gelangt, welches in dem Maße in das untergestellte Gefäß *D* abfließt, wie oben aus *A* unreines Quecksilber nachfließt.

Sehr schmutziges Quecksilber ist vor dem Einbringen in *A* durch Baumwolle zu filtrieren. Ist das Quecksilber bei einmaligem Durchfließen noch nicht genügend rein, so wiederhole man die Operation.

Ist nach längerem Gebrauche das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert, so saugt man mittels einer Pipette einen Teil der Lösung ab und ersetzt sie durch frische. Durch die Einwirkung des Eisenchlorids werden die fremden Metalle in Chlorverbindungen verwandelt, welche zum Teil in Lösung gehen, zum Teil sich mit etwas Quecksilberchlorür in dem unteren Ende von *B* allmählich absetzen.

Vollkommen chemisch reines Quecksilber gewinnt man durch Destillation von chemisch reinem (künstlich gewonnenem) Zinnober, welchen man mit dem gleichen Gewicht Eisenfeile oder Ätzkalk gemischt hat. In ersterem Falle wird neben metallischem Quecksilber Schwefeleisen, in dem letzteren Schwefelcalcium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium gebildet.

Auch durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Eisenfeile läßt sich reines Quecksilber erhalten, wogegen durch Destillation von Quecksilberoxyd allein nur ein zähflüssiges, oxydhaltiges Metall erhalten wird, da ein Teil des entweichenden Quecksilbers durch den gebildeten Sauerstoff wieder oxydiert wird.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur ein flüssiges, stark glänzendes, silberweißes Metall, welches in sehr dünnen Schichten mit violettblauer Farbe durchsichtig ist. Das spezifische Gewicht des reinen Quecksilbers beträgt bei 0° 13,595, bei 15° C 13,573. Bei — 39,4° C erstarrt es unter starker Kontraktion zu

einer schneid- und hämmerbaren, aus regulären Oktaedern bestehenden, zinnweißen Masse, deren spezif. Gew. 14,391 beträgt. Das Quecksilber siedet bei 357,25° C und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Das spezifische Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 6,976 (Luft = 1), 100 (H = 1). Die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in zwei Volumen einer seiner vergasbaren Verbindungen enthalten ist, beträgt jedoch nicht 100, sondern 200 Gew.-Tle. Es ist somit das Atom- oder Verbindungsgewicht des Quecksilbers gleich dem doppelten Volum- oder spezifischen Gewicht, oder das Quecksilbermolekül enthält in Dampfform nur ein Atom (s. S. 92). Das Molekulargewicht des Quecksilbers ist infolgedessen gleich dem Atomgewicht (s. S. 96).

Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt sich das Quecksilber zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, es ist daher in Anbetracht der Giftigkeit des Quecksilberdampfes beim Hantieren damit Vorsicht anzuwenden. Das Quecksilber ist ein guter Leiter für Wärme und für Elektrizität.

Das reine Quecksilber erleidet beim Schütteln mit trockener Luft oder mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Enthält es dagegen fremde Metalle, so bildet sich hierbei ein graues, pulveriges Gemenge, welches aus den Oxyden jener Metalle, gemengt mit fein verteiltem Quecksilber, besteht. An feuchter Luft überzieht sich auch das reine Quecksilber allmählich mit einem sehr dünnen Häutchen von Quecksilberoxydul. Erhitzt man das Quecksilber auf eine Temperatur, welche nahe seinem Siedepunkte liegt, so verwandelt es sich langsam in Quecksilberoxyd: *Mercurius praecipitatus per se.*

Durch Schütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten, wie mit Wasser, Terpentinöl, Äther, Essigsäure, Salmiaklösung usw., läßt sich das Quecksilber in ein graues Pulver verwandeln: *Aethiops per se.* In noch feinere Verteilung, als durch Schütteln mit Flüssigkeiten, läßt sich das Quecksilber durch Reiben mit festen oder halbfesten, chemisch darauf nicht einwirkenden Substanzen überführen, so z. B. durch Reiben mit Schwefelantimon, Graphit, Kreide, Zucker, Gummi, Fett. Die graue, fein verteilte Masse, in welche das Quecksilber hierbei übergeht, besteht jedoch nur aus sehr kleinen Quecksilberkügelchen, welche durch jene Substanzen voneinander getrennt sind, die sich daher bei Entfernung derselben wieder zu größeren Tropfen vereinigen. Derartig fein verteiltes Quecksilber bezeichnet man als getötetes oder als extinguiertes Quecksilber. In diesem Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Reihe von Präparaten, welche früher als *Aethiopes* (zum Teil auch jetzt noch) im arzneilichen Gebrauch waren. Derartige Präparate sind z. B. der *Aethiops antimonialis* (Schwefelantimon und Quecksilber), der *Aethiops graphiticus* (Graphit und Quecksilber) der *Aethiops cretaceus* oder das *Grey powder* (Kreide und Quecksilber), der *Aethiops saccharatus* (Zucker und Quecksilber), der *Aethiops adiposus* oder die graue Quecksilbersalbe (Fett und Quecksilber). In diesem

fein verteilten Zustande übt das Quecksilber eine sehr energische Wirkung auf den Organismus aus, während es im zusammenhängenden Zustande ohne besonders nachteilige Folgen verschluckt werden kann. In Gestalt eines feinen grauen Pulvers wird das Quecksilber auch aus den Lösungen seiner Salze durch überschüssiges Zinnchlorür abgeschieden. In gleicher Weise wirken in der Wärme die Lösungen der schwefligen und phosphorigen Säure, der unterphosphorigsauren und ameisensauren Salze, sowie anderer, reduzierend wirkender Stoffe.

Salzsäure und kalte Schwefelsäure greifen das Quecksilber nicht an. Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst dasselbe unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Je nach der obwaltenden Temperatur und der angewendeten Mengenverhältnisse entsteht hierbei Quecksilberoxydulsulfat: Hg^2SO^4, oder Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$. Salpetersäure löst das Quecksilber leicht auf unter Entwickelung von Stickoxyd und zwar wird durch kalte, verdünnte Salpetersäure Quecksilberoxydulnitrat: $Hg^2(NO^3)^2$, durch konzentrierte und durch heiße Salpetersäure Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, gebildet.

In Königswasser löst sich das Quecksilber leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid: $HgCl^2$. Auch Chlor, Brom und Jod greifen das metallische Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur an, unter Bildung der entsprechenden Halogenverbindungen.

Durch Zusammenreiben mit Schwefel wird das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam in schwarzes Schwefelquecksilber: HgS, übergeführt, schneller vollzieht sich die Einwirkung, wenn das Gemisch erwärmt wird.

Das Quecksilber bildet ebenso wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein zweiwertiges Element auftritt. In den Quecksilberoxyd- oder den Mercuriverbindungen, welche in Lösung die zweiwertigen Mercuriionen $Hg^{\cdot\cdot}$ liefern, sind ein oder mehrere Atome des zweiwertigen Quecksilbers enthalten, während es in den Quecksilberoxydul- oder Mercuroverbindungen als Einzelatom scheinbar einwertig auftritt, indem in denselben zwei Atome Quecksilber in Gestalt des zweiwertigen Mercurokomplexes Hg^2 oder —Hg—Hg— vorhanden sind[1]).

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilber giftig, namentlich dann, wenn es sich im dampfförmigen oder fein verteilten, extinguierten Zustande befindet. Bei längerem Gebrauch erzeugt es Speichelfluß, Geschwüre im Munde, Abmagerung und mehr oder minder vollständige Zerrüttung des Organismus. Auch die Verbindungen des Quecksilbers

---

[1]) Nach Analogie der Cuproverbindungen (s. S. 983) wird häufig in den Mercuroverbindungen das Quecksilber als einwertig betrachtet. Da jedoch die Dampfdichte des sorgfältig getrockneten Kalomels der Formel Hg^2Cl^2 entspricht (s. dort), und die konzentrierten Lösungen der Mercurosalze die zweiwertigen Doppelionen $Hg—Hg^{\cdot\cdot}$ enthalten, so dürfte obige Annahme zunächst den Tatsachen mehr entsprechen, als die des einwertigen Mercuroatoms $\overset{I}{Hg}$.

wirken, je nachdem sie leichter oder schwerer löslich sind, als stärkere oder schwächere Gifte. Die in Wasser und in verdünnter Salzsäure löslichen Quecksilberpräparate bezeichnet man wegen ihrer starken Giftigkeit als *akute*, wogegen die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen in Anbetracht ihrer ungleich schwächeren Wirkung als *milde* bezeichnet werden. Im allgemeinen wirken die Quecksilberoxydulverbindungen milder als die Quecksilberoxydverbindungen.

Kolloidales Quecksilber. Stark verdünnte Mercuronitratlösung wird in stark verdünnte Zinnoxydulnitratlösung unter Umrühren langsam eingegossen; beide Lösungen dürfen nur so viel freie Salpetersäure enthalten, daß sich kein basisches Salz ausscheidet. Die Zinnoxydulnitratlösung ist, unter Zugrundelegung des Mengenverhältnisses $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O : Sn(NO^3)^2$, im ziemlich bedeutenden Überschuß anzuwenden. Die tiefbraune Flüssigkeit wird hierauf mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcitrat versetzt, wodurch das Quecksilber ausgesalzen wird, und alsdann mit Ammoniak, unter Vermeidung von Erwärmung, neutralisiert. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit möglichst von dem schwarzen Niederschlage durch Dekantieren getrennt, der Niederschlag hierauf auf einem Tonfilter abgesogen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet (*Lottermoser*).

Das kolloidale Quecksilber bildet eine schwarze, etwas silberglänzende Masse, die sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe löst. Dasselbe ist zinnhaltig; nach *Höhnel* schwankt der Quecksilbergehalt zwischen 73 und 80 Proz. Die wässerige Lösung des kolloidalen Quecksilbers trägt den Charakter einer *Pseudolösung* (s. S. 46); dieselbe wird durch Säuren und Basen, sowie durch die Salze der Schwer- und Erdalkalimetalle in unlöslicher Form gefällt. Die Alkali- und Ammoniumsalze solcher Säuren, welche mit Quecksilber lösliche Salze liefern, fällen das Metall als feinen, schwarzen, jedoch in Wasser abermals löslichen Niederschlag. Die Gegenwart von Eiweiß-, Gelatine- oder Gummilösung verzögert diese Fällungen. Beim starken Reiben in einem Mörser liefert das kolloidale Quecksilber Metallkügelchen. Obiges Präparat wird als „*Hyrgol*" arzneilich empfohlen.

Kolloidales Quecksilber entsteht auch, wenn eine 0,004fach normale Mercuronitratlösung durch Starkstrom (220 Volt) mit Platinelektroden bei 0,2 bis 0,3 Ampère der Elektrolyse unterworfen wird. Die Flüssigkeit nimmt hierbei eine braune Farbe an; auf Zusatz von Salzen nimmt sie bald eine hellgraue Farbe an und scheidet allmählich einen grauen Niederschlag ab (*Billitzer*).

Erkennung. Das Quecksilber und seine Verbindungen kennzeichnen sich zunächst dadurch, daß sie sich beim Erhitzen ohne Ausnahme vollständig verflüchtigen. Alle Quecksilberverbindungen ohne Ausnahme liefern als Zersetzungsprodukt metallisches Quecksilber, wenn sie gemengt mit wasserfreiem Natriumcarbonat, oder mit Ätzkalk, oder mit Natronkalk, oder mit Cyankalium erhitzt werden. Nimmt man dieses Erhitzen in einem engen Glasröhrchen vor, so setzt sich das abgeschiedene Quecksilber an den oberen, kälteren Teilen desselben in Gestalt eines grauen, aus kleinen Metallkügelchen (bei kleinen Mengen mit der Lupe erkennbar) bestehenden Anfluges ab. Bringt man diesen Anflug von Quecksilber vorsichtig mit Joddampf in Berührung (s. unten), so gehen die Quecksilberkügelchen in festes, rotes Quecksilberjodid über.

Die Salze des Quecksilbers zeigen gegen Reagenzien zum Teil ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem dieselben als Oxydul- oder Mercurosalze, oder als Oxyd- oder Mercurisalze auftreten.

a) Erkennung der Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydulsalze lösen sich nur zum Teil in Wasser auf, die darin unlöslichen werden jedoch durch starke Mineralsäuren oder durch Königswasser, durch letzteres unter Bildung von Mercurisalzen (Quecksilberchlorid), gelöst. Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulverbindungen zeigen infolge hydrolytischer Spaltung saure Reaktion und besitzen einen herben, metallischen Geschmack. Auf Zusatz von viel Wasser zerfallen dieselben, namentlich in der Wärme, in freie Säure und in basische, in Wasser unlösliche Salze.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den Quecksilberoxydulsalzlösungen einen schwarzen, nur in Königswasser löslichen Niederschlag ab, welcher aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid und fein verteiltem metallischem Quecksilber, nicht aus Quecksilbersulfür: Hg^2S, besteht. In Schwefelammonium ist dieser Niederschlag unlöslich; durch längere Digestion mit stark gelbem Schwefelammonium geht derselbe in reines, schwarzes, unter Umständen auch in rotes, kristallinisches Quecksilbersulfid über. Beim Kochen jenes Gemenges aus Quecksilbersulfid und Quecksilber mit starker Salpetersäure entsteht eine weiße, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit Quecksilberoxydnitrat: $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$, während Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$ in Lösung geht.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze weißes, pulveriges Quecksilberchlorür (Calomel): Hg^2Cl^2, welches in kalter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser und in Königswasser auflöst. Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd schwärzen jenen Niederschlag.

Jodkalium scheidet aus Quecksilberoxydulsalzlösungen grünlichgelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ab, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Quecksilberjodid-Jodkalium: $HgJ^2 + KJ$, farblos löslich ist.

Durch Zusatz von Kalium- und Natriumhydroxyd, ebenso von Kalk- und Barytwasser, wird aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze schwarzes, im Überschuß der Fällungsmittel unlösliches Quecksilberoxydul: Hg^2O, abgeschieden, welches am Lichte oder beim Erwärmen leicht in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt. Auch Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumcarbonat verursachen einen schwarzen Niederschlag, welcher jedoch, neben Quecksilberoxydul, noch metallisches Quecksilber und stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden sämtliche Quecksilberoxydulverbindungen in Quecksilberoxydsalze übergeführt.

b) Erkennung der Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind zum Teil in Wasser löslich, zum Teil lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren auf. Die in Wasser löslichen Salze besitzen infolge hydrolytischer Spaltung saure Reaktion und einen widrigen, metallischen, ätzenden Geschmack. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze des Quecksilberoxyds werden durch heißes Wasser in freie Säure, die einen Teil des Salzes in Lösung hält, und in basische, unlösliche Verbindungen zerlegt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben, in geringer Menge den Quecksilberoxydsalzlösungen zugesetzt, zunächst einen weißen Niederschlag, welcher aus einer Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit dem betreffenden Oxydsalz besteht, z. B. $2\,HgS + HgCl^2$; $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$ usw. Bei weiterem Zusatz von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelammonium werden diese weißen Niederschläge allmählich gelb, braun und schließlich schwarz gefärbt, indem als Endprodukt schwarzes Quecksilbersulfid: HgS, resultiert. Das Quecksilbersulfid ist zum Unterschied von den meisten Schwefelmetallen in offizineller Salpetersäure, selbst beim Kochen damit, unlöslich. Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird das schwarze Sulfid in die weiße, unlösliche Verbindung: $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$ (siehe Quecksilberoxydulsalze), verwandelt. Schwefelammonium löst das Quecksilbersulfid nicht auf, dagegen ist es in Schwefelkalium und in Schwefelnatrium, namentlich bei Gegenwart von Kalium- und Natriumhydroxyd, leicht in Gestalt von Doppelverbindungen: $HgS + K^2S$, $HgS + Na^2S$, löslich. Aus diesen Lösungen wird durch viel Wasser, ebenso durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder schwarzes Quecksilbersulfid ausgeschieden. Durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium geht zuweilen das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid in rotes, kristallinisches Quecksilbersulfid: Zinnober, über. Von Königswasser wird das Quecksilbersulfid leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid gelöst.

Durch Salzsäure und durch lösliche Chlormetalle werden die Quecksilberoxydsalze nicht gefällt. Jodkalium scheidet daraus rotes Quecksilberjodid: HgJ^2, ab, welches in einem Überschuß des Fällungsmittels als farblose Doppelverbindung: $HgJ^2 + KJ$, gelöst wird.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze zunächst braunrote basische Verbindungen ab, die bei weiterem Zusatz in gelbes Quecksilberoxyd: HgO, übergehen.

Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Quecksilberoxydsalzlösungen weiße, stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. NH^2HgCl, NH^2HgNO^3, $(NH^2Hg)^2SO^4$ usw. Ähnlich verhält sich Ammoniumcarbonat.

Zinnchlorür scheidet sowohl aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze, als auch aus denen der Quecksilberoxydsalze zunächst weißes Quecksilberchlorür (Calomel) ab, welches durch einen Überschuß des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, in graues, metallisches Quecksilber übergeht (s. S. 509).

Taucht man in die Lösung eines Quecksilberoxydul- oder Quecksilberoxydsalzes ein blankes Kupferblech oder einen Kupferdraht ein, so überziehen sich dieselben mit einer grauen Schicht von metallischem Quecksilber. Reibt man den grauen Überzug nach dem Trocknen mit etwas Fließpapier, so nimmt derselbe eine silberweiße Farbe an, die beim Glühen, infolge der Verflüchtigung des Quecksilbers, wieder verschwindet.

Auch durch Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismut, Cadmium kann das Quecksilber aus den Lösungen seiner Oxydul- und Oxydsalze vollständig als Metall abgeschieden werden. Dasselbe gilt in der Wärme von den Lösungen der phosphorigen Säure, der schwefligen Säure, der Ameisensäure usw.

Nachweis des Quecksilbers in gerichtlichen Fällen.

Um das Quecksilber bei Gegenwart größerer oder kleinerer Mengen von organischen Substanzen — in toxikologischen Fällen — nachzuweisen, bringe man das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobjekt in einen Kolben und unterwerfe dasselbe auf dem Wasserbade mittels Salzsäure und Kaliumchlorat der Oxydation (s. S. 416).

Um eine Verflüchtigung von etwa gebildetem Quecksilberchlorid zu vermeiden, ist der zur Oxydation verwendete Kolben mit einem Korke zu verschließen, in welchen ein 60 bis 80 cm langes, aufrecht stehendes Glasrohr — Steigrohr — eingepaßt ist. Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung sättige man, nach der Entfernung des freien Chlors durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid und nötigenfalls annähernder Neutralisation mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffgas und überlasse die Mischung 24 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das etwa vorhandene Quecksilber in Gestalt eines schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber: HgS, abgeschieden, welcher durch ein kleines Filter abzufiltrieren, auszuwaschen und zur weiteren Untersuchung zu verwenden ist.

Ist die Menge des vorhandenen Quecksilbers keine zu geringe, so wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag zunächst eine weiße Farbe besitzen, die erst bei weiterer Einwirkung in Gelb, Braun und schließlich in Schwarz übergeht (s. S. 1023).

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag von Schwefelquecksilber charakterisiert sich schon als solcher durch seine Unlöslichkeit in heißer Salzsäure und in heißer Salpetersäure von je 25 Proz. Zur weiteren Kennzeichnung löse man denselben in wenig heißer Salzsäure, unter Zusatz von etwas Brom- und Chlorwasser, auf, filtriere die erzielte Lösung, befreie dieselbe durch gelindes Erwärmen von freiem Chlor oder Brom und verwende sie alsdann, ohne vorheriges starkes Eindampfen (es könnte sich dabei etwas Quecksilberchlorid verflüchtigen), zu folgenden Reaktionen:

1. Ein auf ein blankes Kupferblech gebrachter Tropfen der zu prüfenden Lösung verursacht nach kürzerer oder nach längerer Zeit einen grau-



weißen Fleck von ausgeschiedenem Quecksilber, welcher nach dem Abtrocknen und vorsichtigem Reiben mit etwas Fließpapier silberweiß und glänzend wird, beim Glühen des Kupfers aber verschwindet.

Zur Ausführung derselben Reaktion kann auch zweckmäßig ein blanker Kupferdraht, welchen man in eine Probe der quecksilberhaltigen Flüssigkeit eintaucht, Verwendung finden. Findet nach längerer Zeit keine Vermehrung des grauen Überzugs mehr statt, so trockne man den Draht mit Fließpapier ab und erhitze den mit Quecksilber überzogenen Teil desselben in einem engen, unten zugeschmolzenen, längeren Glasröhrchen. Der grauweiße Überzug wird alsdann verschwinden, dagegen an den kälteren Teilen des Glasröhrchens sich ein grauer Anflug ansetzen, in welchem bei der Besichtigung mit der Lupe leicht kleine Quecksilberkügelchen zu erkennen sind.

Der Quecksilberanflug kann noch deutlicher sichtbar gemacht werden durch Überführung des Quecksilbermetalles in Quecksilberjodid. Zu diesem Behufe entferne man den Kupferdraht wieder aus dem Glasröhrchen und bringe auf den Boden des letzteren ein Körnchen Jod. Läßt man das Röhrchen einige Zeit in lauwarmem Wasser (30 bis 35°) stehen, so verwandelt sich allmählich der graue Quecksilberüberzug in einen roten, kristallinischen von Quecksilberjodid, welcher als *Corpus delicti* Verwendung finden kann.

In gleicher Weise wie durch einen Kupferdraht kann das Quecksilber auch durch einen blanken Eisendraht (ein Stück Stricknadel), welchen man an dem Teile, der in die quecksilberhaltige Flüssigkeit eingetaucht wird, mit Platindraht umwickelt hat, abgeschieden werden.

2. Bringt man ein Tröpfchen der auf Quecksilber zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Goldmünze und berührt das Gold an der betupften Stelle mit einem dünnen Zinkstäbchen oder legt in den Tropfen ein sehr kleines Zinkkorn, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein weißer Fleck von dem Durchmesser des quecksilberhaltigen Tropfens, welcher nach dem Abtrocknen und vorsichtigem Reiben mit Fließpapier weiß wird.

3. Eine kleine Probe der zu prüfenden Flüssigkeit werde mit einigen Tropfen klarer, frisch bereiteter Zinnchlorürlösung gemischt. Bei Anwesenheit von Quecksilber tritt zunächst eine weiße Trübung von Quecksilberchlorür ein, welches bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür, namentlich beim Erwärmen, in graues, metallisches Quecksilber verwandelt wird.

Durch die unter 1., 2. und 3. erörterten Reaktionen läßt sich Quecksilber noch in einer Verdünnung von 1:40000 bis 1:50000 nachweisen.

Spuren von Quecksilberverbindungen können auch mittels der Elektrolyse erkannt werden, indem man in die zu prüfende Flüssigkeit einen galvanischen Strom einleitet, dessen positiver Pol von einem Platinblech, dessen negativer Pol von einem Golddraht gebildet wird. Bei Anwesenheit von Quecksilber bekleidet sich der Golddraht allmählich mit einem grauen Überzug von metallischem Quecksilber.

Ist nach vorstehenden Angaben Quecksilber in einem Untersuchungsobjekte gefunden worden, so ist es weiter von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob dasselbe in Gestalt eines akuten oder eines milden Quecksilberpräparates vorhanden ist (s. S. 1021). Es ist indessen diese Frage auf chemischem Wege nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden, da häufig die milden Quecksilberpräparate sowohl im Organismus, als auch durch organische Substanzen überhaupt, eine teilweise Umwandlung in akute erleiden. Immerhin konstatiere man, ob in dem mit Wasser, Alkohol oder mit Salzsäure enthaltenden Wasser aus dem ursprünglichen Untersuchungsobjekt bereiteten Auszuge die Gegenwart von Quecksilber darzutun ist.

Nachweis des Quecksilbers im Harn. 300 bis 500 ccm von dem Tagesquantum des zu prüfenden Harns werden mit 1 bis 2 ccm offizineller Salzsäure angesäuert und alsdann mit einigen Gramm fein verteilten Kupfers (durch Eisen aus Kupfervitriollösung gefälltes und gut ausgewaschenes Kupfer, oder in feinste Schnitzel geschnittenes dünnes Kupferblech: *Cuprum lamellatum*, oder dem aus Kupfer und Zink bestehenden Christbaumschmuck, der sogenannten Lametta) 2 bis 3 Stunden lang digeriert. Das in dem Harn vorhandene Quecksilber schlägt sich auf dem Kupfer metallisch nieder und kann durch Erhitzen des letzteren weiter nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe sammle man das Kupfer auf einem Filter, wasche es zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus und bringe es vollkommen trocken in ein nicht zu weites, etwa 15 cm langes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, drücke den Inhalt auf ein möglichst kleines Volum zusammen und ziehe alsdann das Glasröhrchen über dem Kupferinhalt in eine lange, enge, offene Kapillare aus. Erhitzt man das Kupfer zum schwachen Glühen, so verflüchtigt sich das darauf niedergeschlagene Quecksilber und setzt sich als ein grauer Anflug in der Kapillare an. Letzterer kann mit der Lupe oder durch Überführung in Quecksilberjodid weiter als Quecksilber erkannt werden. Zur Überführung des Quecksilberanflugs in Quecksilberjodid schneide man das mit dem Kupfer beschickte Glasröhrchen etwa 0,5 cm unterhalb der Kapillare ab, bringe den oberen Teil mit der Kapillare in ein enges Reagenzglas, auf dessen Boden sich ein Körnchen Jod befindet und lasse das Ganze einige Zeit bei 30 bis 35° stehen (s. oben). $^1/_4$ bis 1 mg Quecksilber läßt sich auf diese Weise in 300 bis 500 ccm Harn noch sicher nachweisen (Ludwig), obschon davon nur ein Teil zur Abscheidung gelangt.

Das gleiche ist auch der Fall bei dem Verfahren von Höhnel, nach welchem der Harn zunächst mit Cyankaliumlösung versetzt und dann mit blankem Kupferblech digeriert wird, sowie bei dem Verfahren von A. Jolles, nach welchem zur Abscheidung des Quecksilbers ein galvanisch vergoldetes Platinblech zur Verwendung gelangt.

Vollständiger wird das Quecksilber durch Zink abgeschieden (Farup). 1 Liter von dem Tagesquantum des auf Quecksilber zu prüfenden Harns wird mit 6 ccm offizineller Salzsäure versetzt und in einem Kolben auf 70 bis 80° erwärmt. Hierauf fügt man 6 g *Zincum raspatum pur.* zu und läßt, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, 1 bis 2 Stunden lang stehen. Alsdann gießt man die überstehende Flüssigkeit klar ab, wäscht das restierende Zink einige Male mit Wasser durch Dekantieren aus und löst dasselbe hierauf in Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchloratlösung auf. Nach Entfernung des Chlors durch Einleiten von CO^2, oder durch gelindes Erwärmen fügt man der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung Zinnchlorürlösung im Überschuß zu und stellt das Gemisch zur Klärung beiseite. Die Flüssigkeit wird alsdann durch einen Gooch schen Tiegel (Porzellantiegel, dessen Boden siebartig durchlöchert ist), dessen Boden mit einer gleichmäßigen, filtrierpapierdicken Asbestschicht (s. II. organ. Teil, Bestimmung des Traubenzuckers) und darüber mit einer 1 cm dicken Schicht von Goldasbest[1]) bedeckt ist, filtriert. Nachdem alles klar filtriert ist, wird der Asbest zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Aus der vollkommen getrockneten Asbestmasse ist hierauf, wie bei dem

[1]) Feinfaseriger Asbest, der mit konzentrierter Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung imprägniert, nach dem Abtropfen im Porzellantiegel getrocknet und geglüht ist.



Ludwigschen Verfahren (s. oben) das Quecksilber durch schwaches Glühen auszutreiben und als solches oder als Quecksilberjodid nachzuweisen.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung des Quecksilbers vergleiche man den nach obigem Verfahren erhaltenen Quecksilberjodidbeschlag mit demjenigen, den je 1 Liter normaler Harn nach Zusatz von 1, 2 und 5 mg Quecksilber (als $HgCl^2$ zugefügt) unter den gleichen Versuchsbedingungen liefert.

Nachweis des Quecksilbers in der Luft. Echtes Goldblatt, welches in quecksilberdampfhaltiger Luft aufgehängt ist, färbt sich allmählich weißlich; Papier, welches mit neutraler oder ammoniakalischer Silbernitratlösung imprägniert ist, nimmt unter den gleichen Bedingungen, jedoch geschützt vor Licht, eine graue Farbe an. Sicherer ist es, 50 bis 100 Liter der auf Quecksilber zu prüfenden Luft mittels eines Aspirators oder eines langsam ausfließenden, mit Wasser gefüllten Gasometers durch zwei miteinander verbundene Liebigsche Kugelapparate (s. S. 353), die bromhaltige verdünnte Salzsäure enthalten, langsam durchzusaugen. Das Quecksilber wird von der bromhaltigen Salzsäure zurückgehalten und kann, nach dem Verjagen des Broms, durch gelindes Erwärmen, in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder, wie oben erörtert ist, nachgewiesen werden. An Stelle der bromhaltigen Salzsäure läßt sich auch verdünnte Jod-Jodkaliumlösung anwenden. Diese Lösung ist schließlich mit Natriumthiosulfatlösung zu entfärben und mit Schwefelwasserstoff zu prüfen.

Nach Kunkel sollen 50 bis 100 Liter Luft langsam durch ein Glasrohr von 2 bis 3 mm Weite, welches einige Körnchen Jod enthält, geleitet werden. $^1/_{100}$ mg Quecksilber soll hierbei noch einen roten Beschlag von Quecksilberjodid liefern. Durch Lösen in Jodkaliumlösung, Entfärben dieser Lösung mit etwas Natriumthiosulfat und Prüfen mit H^2S kann dieser Beschlag weiter identifiziert werden.

Über die Verwendung quecksilberhaltiger Farben für Nahrungs- und Genußmittel s. S. 408 u. f.

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers. Um das Quecksilber quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe gewöhnlich in Quecksilbersulfid: HgS, oder in Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, über.

a) Als Quecksilbersulfid. Behufs Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid ist es erforderlich, daß ersteres in Gestalt eines Oxydsalzes in der betreffenden Lösung vorhanden sei, ferner, daß nicht gleichzeitig Stoffe zugegen sind, die ebenfalls durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, oder die zersetzend auf den Schwefelwasserstoff einwirken, wie z. B. Eisenoxydsalze, chromsaure Salze, salpetrige Säure usw.

Durch die genügend verdünnte, schwach saure oder neutrale Quecksilberlösung, welche sich am geeignetsten in einer Kochflasche (s. Fig. 63, S. 153) befindet, leite man zunächst etwa 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, um die Luft aus der Quecksilberlösung und aus der Kochflasche zu verdrängen, und alsdann Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Fällung. Letztere kennzeichnet sich dadurch, daß sich die Flüssigkeit klärt und sich das gebildete Schwefelquecksilber schnell als ein schweres, schwarzes Pulver zu Boden setzt. Hierauf leite man durch die Flüssigkeit abermals Kohlensäureanhydrid und setze dieses Hindurchleiten so lange fort, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken ist. Schließlich sammle man das Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filter (s. S. 268), wasche den Niederschlag mit reinem Wasser aus und trockne ihn schließlich im Wägegläschen bei 100° bis zum konstanten Gewichte. Die Berechnung des auf

diese Weise gefundenen Schwefelquecksilbers auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(232)}{HgS} : \underset{(200)}{Hg} = \text{gefundene Menge } HgS : x.$$

Sollte das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Quecksilbersulfid durch Schwefel oder durch organische Substanzen (bei forensischen Analysen) verunreinigt sein, so sammle man es zunächst auf einem kleinen gewöhnlichen Filter, löse es dann nach dem Auswaschen in bromhaltiger Salzsäure ohne Erwärmung wieder auf und bestimme in dieser Lösung, nachdem das Brom durch gelindes Erwärmen oder durch das Einleiten von Kohlensäureanhydrid verjagt ist, schließlich das Quecksilber, wie oben angegeben ist, als Quecksilbersulfid.

b) Als Quecksilberchlorür. Die zu bestimmende Quecksilberlösung (gleichgültig ob Oxydul- oder Oxydsalz) werde zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und alsdann mit phosphoriger Säure (durch Zerfließenlassen von Phosphor an feuchter Luft bereitet, s. S. 362) im Überschuß versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden lang, unter zeitweiligem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls unter 50°, bei Abschluß des Lichtes, gestanden hat, sammle man das gebildete Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter (s. S. 268), wasche es mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus und trockene es schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Bei Gegenwart von viel Salpetersäure ist die zu bestimmende Quecksilberlösung zuvor stark zu verdünnen. Die Berechnung des so gefundenen Quecksilberchlorürs auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(471)}{Hg^2Cl^2} : \underset{(400)}{2\,Hg} = \text{gefundene Menge } Hg^2Cl^2 : x.$$

Maßanalytisch läßt sich das Quecksilber, wenn es als Mercurinitrat vorliegt, leicht durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (siehe Silber) bestimmen. 10 ccm einer 0,2 bis 0,25 g Hg enthaltenden Lösung werden zu diesem Zwecke mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 2 ccm 10 proz. Eisenalaunlösung (als Indikator), sowie mit so viel Salpetersäure von 25 Proz. versetzt, bis die Mischung farblos geworden ist. Hierauf füge man unter Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (s. Silber) zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende blaß-bräunliche Färbung angenommen hat. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung = 0,01 g Hg:

$$Hg(NO^3)^2 + 2\,CNS.NH^4 = (CNS)^2Hg + 2\,NH^4.NO^3$$

200 g Hg	=	152 g
100 „ „	=	76 „
10 „ „	=	7,6 „
10 „ „	=	1000 ccm
0,01 „ „	=	1 „

Enthält die Mercurinitratlösung salpetrige Säure, so ist dieselbe zuvor entweder durch $^1/_2$stündiges Einleiten von Luft, oder dadurch zu entfernen, daß man der erkalteten Lösung zunächst etwas verdünnte Schwefelsäure und dann Kaliumpermanganatlösung (4 : 100) bis zur bleibenden blaßrosa Färbung zusetzt. Nachdem letztere Färbung dann auf Zusatz von wenig Ferrosulfat wieder verschwunden ist, kann hierauf die Titration mit Rhodanlösung in der oben angegebenen Weise zur Ausführung gelangen.

Quecksilberchlorid läßt sich in obiger Weise nicht titrieren (s. dort).

Mercuronitrat ist vor der Titration durch Erhitzen mit Salpetersäure in Mercurinitrat zu verwandeln. 10 ccm Lösung (etwa 0,2 g Hg enthaltend) sind zu diesem Zwecke mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure in einem



langhalsigen, mit Steigrohr (s. S. 416) versehenen Kolben $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade zu erhitzen. Nach dem Erkalten ist das Steigrohr mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser nachzuspülen, die salpetrige Säure, wie oben angegeben, zu entfernen und dann die Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung auszuführen (E. Rupp, L. Krauß).

Zur Bestimmung des Quecksilbers in dem Quecksilberpflaster erhitze man 3 g einer in erbsengroße Stücke zerschnittenen Durchschnittsprobe in einem langhalsigen, mit Steigrohr (s. S. 416) versehenen Kolben mit 20 ccm chlorfreier Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nachdem man sich überzeugt hat, daß das sandig ausgeschiedene Bleinitrat keine Quecksilberteilchen mehr einschließt, spüle man das Steigrohr mit etwa 25 ccm Wasser, dem wenig Salpetersäure zugesetzt ist, nach und erhitze das Gemisch nochmals 10 Minuten lang. Nach dem Erkalten, wobei die Fettmasse zu einer festen Scheibe erstarrt, gieße man die Lösung durch einen kleinen Trichter in einen 100 ccm-Kolben. Der zur Lösung benutzte Kolben ist hierauf im Verein mit der erstarrten Fettmasse drei- bis viermal mit 5 bis 10 ccm Wasser abzuspülen und dies Waschwasser in den 100 ccm-Kolben zu bringen. Zur Entfernung der salpetrigen Säure und von etwa gebildetem Mercuronitrat fügt man alsdann der Lösung tropfenweise, so viel Kaliumpermanganatlösung (4:100) zu, bis sie eine bleibende blaßrote Färbung angenommen hat, und beseitigt hierauf diese Färbung, sowie etwa ausgeschiedenes Mangansuperoxydhydrat durch Zusatz von etwas Ferrosulfat. Die hierdurch wasserhell gewordene Flüssigkeit ist schließlich auf 100 ccm mit Wasser aufzufüllen und nach dem Umschütteln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß zu filtrieren. Von dem Filtrat sind 25 ccm (= 0,75 g Pflaster) mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung, wie oben angegeben, zu titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung = 0,01 g Hg (E. Rupp).

Da das Quecksilberpflaster 20 Proz. Hg enthalten soll, so müßten unter obigen Bedingungen für 0,75 g Pflaster 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zur Titration verbraucht werden.

Die Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe, *Unguentum hydrargyri cinereum*, in der gelben, roten und weißen Quecksilbersalbe, *Unguentum hydrargyri citrinum, rubrum* und *album* ist in der gleichen Weise auszuführen, wie oben für das Quecksilberpflaster angegeben ist. Das Abwägen der Quecksilbersalbe geschieht auf einem kleinen Stück Pergamentpapier.

Da die graue Quecksilbersalbe 33,3 Proz. Hg enthalten soll, so müßten unter obigen Bedingungen für 0,75 g Salbe 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zur Titration verbraucht werden.

Prüfung des Quecksilbers. Die Reinheit des Quecksilbers kennzeichnet sich schon durch das Äußere desselben. Es habe eine vollkommen glänzende Oberfläche, hafte nicht an der Wandung der Aufbewahrungsgefäße und rolle leicht über weißes Papier hin, ohne dasselbe zu beschmutzen. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut überzogen ist und je weniger rund die einzelnen Tröpfchen fließen — einen Schweif nach sich ziehen —, um so unreiner ist dasselbe.

Beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen (an einem gut ventilierten Orte) hinterlasse das Quecksilber keinen, oder doch nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

In verdünnter Salpetersäure löse sich das Quecksilber beim Erwärmen vollständig auf. Etwa vorhandenes Zinn oder Antimon bleiben als Oxyde ungelöst.

Anwendung. Das metallische Quecksilber findet eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. zum Extrahieren von Gold und Silber (Amalgamationsprozesse), zum Belegen des Spiegelglases, bei der Vergoldung und Versilberung im Feuer, zur Darstellung der Quecksilberverbindungen, als Sperrflüssigkeit bei volumetrischen Analysen, zum Füllen von Barometern und Thermometern usw.

Zur Füllung von Thermometern ist das Quecksilber besonders geeignet, einesteils wegen der gleichmäßigen Ausdehnung, welche es durch Wärme, besonders zwischen 0 bis 100° erleidet, anderenteils wegen seines niedrigen Gefrierpunktes, seines hohen Siedepunktes und des Nichthaftens am Glase.

Die Gesamtproduktion an metallischem Quecksilber ist eine schwankende; sie betrug 1895 mehr als 5000 t, 1904 nur etwa 4000 t (1 t = 1000 kg). Hiervon kommen etwa 536 t auf Österreich (Idria usw.), etwa 1020 t auf Almaden, etwa 355 t auf Italien, etwa 500 t auf Rußland und 1514 t auf Kalifornien (Neu-Almaden usw.).

Legierungen des Quecksilbers (Amalgame).

Das Quecksilber vereinigt sich mit zahlreichen Metallen zu Legierungen, welche Amalgame genannt werden. Dieselben entstehen entweder durch direktes Zusammenbringen von Quecksilber mit den zu legierenden Metallen, oder indem man Natriumamalgam mit den Lösungen der Chlorverbindungen der zu legierenden Metalle in Wechselwirkung treten läßt.

Kalium- und Natriumamalgam werden durch Eintragen von Kalium- oder Natriummetall in erwärmtes Quecksilber erhalten. Die vollständig blanken Metalle (durch kurzes Einlegen in Amylalkohol zu erhalten), legieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Quecksilber. Die Bildung dieser Amalgame erfolgt unter lebhafter Erhitzung. Auch Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei, Wismut, Cadmium, Kupfer lösen sich leicht, namentlich im fein verteilten Zustande, in erwärmtem Quecksilber auf, nicht dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die Amalgame letzterer Metalle werden, ebenso wie die des Baryums, Calciums, Strontiums und Ammoniums, durch Einwirken ihrer Chlorverbindungen auf Natriumamalgam erhalten.

Kaliumamalgam ist flüssig, wenn es auf 1 Tl. Kalium mehr als 70 Tle. Quecksilber enthält, fest dagegen bei geringerem Quecksilbergehalt. Das Amalgam $Hg^{12}K$, welches bei der elektrolytischen Zerlegung von Chlorkaliumlösung, bei Gegenwart von Quecksilber, erhalten wird (s. S. 569), bildet würfelförmige Kristalle.

Natriumamalgam ist mit einem Gehalt von 1 Proz. Na dickflüssig, von 1,25 Proz. Na breiartig, von 1,5 und mehr Proz. Na fest und kristallinisch. $Hg^{12}Na^2$ bildet nadelförmige Kristalle.

Über Ammoniumamalgam s. S. 533.

Zinnamalgam bildet sich leicht beim Zusammenreiben von fein verteiltem Zinn und Quecksilber in einem erwärmten Mörser, oder beim Eingießen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. Je nach der Menge des Quecksilbers resultieren hierbei flüssige, breiartige oder feste, kristallinische Massen. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel. Zu diesem Zwecke wird Zinnfolie auf einer glatten, horizontalen Steinplatte ausgebreitet, mit Quecksilber eingerieben und mit einer 2 bis 3 mm dicken Schicht Quecksilber bedeckt.



Alsdann schiebt man die Glasplatte darüber und beschwert sie allmählich mit Gewichten, um das überschüssige Quecksilber zu entfernen.

Für gekrümmte Spiegel dient ein Amalgam aus 1 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei, 1 Tl. Wismut und 9 Tln. Quecksilber.

Eine Mischung von Zinnamalgam, bereitet durch Verreiben von 5 Tln. Zinnfeile mit 6 Tln. Quecksilber in einem erwärmten Mörser, mit 8 Tln. Schlämmkreide dient als *Pulvis albificans* zum Weißmachen von Messing usw.

Ein Amalgam aus 1 Tl. Zinn, 1 Tl. Zink und 2 Tln. Quecksilber, darstellbar durch Verreiben in einem erwärmten Mörser, dient zur Bestreuung des Reibkissens der Elektrisiermaschinen.

Zink-Cadmiumamalgam findet zum Plombieren der Zähne Verwendung. Zur Darstellung verreibt man 2 Tle. Zinkfeile und 1 Tl. Cadmiumfeile in einem erwärmten Mörser mit so viel Quecksilber, bis eine weiche, plastische Masse entstanden ist. Auch direkt läßt sich das Cadmium bei mäßiger Wärme leicht mit Quecksilber zu plastischen, allmählich erhärtenden Massen amalgamieren. Das Cadmium löst sich von allen Metallen am leichtesten in Quecksilber: bei 0° resultiert ein Amalgam mit 3,27 Proz., bei 99° mit 24,42 Proz. Cadmium (Kerp, Böttger).

Aluminiumamalgam dient als Reduktionsmittel, da es bei Berührung mit Wasser Aluminiumhydroxyd und Wasserstoff liefert. Zur Darstellung derartigen Aluminiumamalgams werden fettfreie Aluminiumdrehspäne mit Natronlauge bis zur beginnenden Wasserstoffentwickelung angeätzt, alsdann mit Wasser oberflächlich abgespült und ein bis zwei Minuten lang in Quecksilberchloridlösung von 0,5 Proz. gelegt. Diese Operationen sind zu wiederholen, um den zunächst sich bildenden schwarzen Schlamm zu entfernen. Das Aluminiumamalgam ist schließlich mit Wasser, Alkohol und Äther zu waschen.

Kupferamalgam wird aus gefälltem Kupferpulver derartig hergestellt, daß man es zunächst mit Quecksilberoxydnitratlösung befeuchtet, dann mit heißem Wasser übergießt und unter diesem schließlich mit Quecksilber bis zur gewünschten Konsistenz verreibt. Kupferamalgam mit 25 bis 30 Proz. Kupfer erweicht beim Verreiben in einem auf 100° C erhitzten Mörser zu einer plastischen Masse, die erst nach einigen Stunden wieder erhärtet: Zahnkitt.

Silberamalgam kommt in regulären Kristallen natürlich vor. Künstlich erhält man es in nadelförmigen Kristallen — Silberbaum, *Arbor Dianae* —, wenn Quecksilber längere Zeit mit Silbernitratlösung in Berührung bleibt. Die Zusammensetzung dieser Amalgame ist eine wechselnde.

Goldamalgam: Hg^8Au^2, kommt in Kalifornien vor. Künstlich läßt sich das Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Quecksilber amalgamieren.

Verbindungen des Quecksilbers.

Halogenverbindungen.

Das Quecksilber verbindet sich mit den Halogenen, Chlor, Brom, Jod und Fluor in je zwei Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen entspricht die eine: Hg^2h^2, den Quecksilberoxydul- oder den Mercuroverbindungen, die andere: Hgh^2, den Quecksilberoxyd- oder Mercuriverbindungen (h = Cl, Br, J, F).

Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2.

Molekulargewicht: 471 *(467,36 H = 1)*.

(In 100 Tln., Hg: 84,93, Cl: 15,07.)

Syn.: *Hydrargyrum chloratum mite, Hydrargyrum muriaticum mite, Calomelas, Mercurius dulcis, Aquila coelestis s. alba, Draco mitigatus, Leo mitigatus, Manna metallorum, Filius majae, Panacea mercurialis, Panchymagogum mercuriale,* Calomel, Mercurochlorid.

Geschichtliches. Der Calomel scheint in Europa im 16. Jahrh. in mehr oder minder reinem Zustande zur arzneilichen Anwendung gelangt zu sein. Besondere Vorschriften zu seiner Bereitung gaben jedoch erst Oswald Croll 1608 und Beguin 1609. Die gegenwärtige Gewinnungsweise des Calomels durch Sublimation eines Gemisches von 4 Tln. Quecksilber mit 3 Tln. Quecksilberchlorid findet sich zuerst in der *Pharmacopoea edinburgensis*.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege lehrte Scheel im Jahre 1778. Die Zusammensetzung und die chemische Natur des Quecksilberchlorürs ist jedoch erst durch die Untersuchungen Davys, 1809 bis 1810, näher bekannt geworden.

Die sonderbare Bezeichnung „Calomel" rührt aus dem 17. Jahrh. her, in welchem man dieselbe von *καλομελας*: schön schwarz, ableitete, vielleicht mit Rücksicht auf die Schwärzung, welche bei der Einwirkung von Alkalien eintritt.

Das Quecksilberchlorür findet sich in der Natur nur selten: Quecksilberhornerz. Künstlich entsteht es, gemengt mit Quecksilberchlorid, durch direkte Vereinigung von Chlor und Quecksilber. Quecksilberchlorür wird ferner gebildet bei der Einwirkung von phosphoriger Säure, von schwefliger Säure und von anderen reduzierend wirkenden Stoffen auf Quecksilberchlorid, sowie bei der Sublimation eines in äquivalenten Mengenverhältnissen bereiteten innigen Gemenges von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber. Auch aus der Lösung der Quecksilberoxydulsalze kann das Quecksilberchlorür durch Fällung mit Salzsäure oder mit löslichen Chlorverbindungen abgeschieden werden.

Sowohl das auf trockenem Wege, durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, als auch das auf nassem Wege, durch Fällung gewonnene: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, findet eine arzneiliche Anwendung. Obschon beide Präparate, bei gleicher Reinheit, chemisch durchaus keine Verschiedenheiten zeigen, so macht sich doch eine solche bezüglich ihrer Wirkungsweise bemerkbar, da der gefällte Calomel infolge seiner feinen Verteilung ungleich energischer auf den Organismus einwirkt, als der auf trockenem Wege bereitete. Für den inneren arzneilichen Gebrauch findet daher fast ausschließlich nur der auf trockenem Wege bereitete Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, Verwendung, wogegen der gefällte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, zu äußerlichen Zwecken,

zu Augenstreupulver usw. angewendet wird. Zu letzteren Zwecken wird auch der durch Dämpfe fein zerteilte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*, benutzt.

a) Gefälltes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum s. via humida paratum.

Darstellung. α) In die filtrierte Auflösung von 3 Tln. Chlornatrium in der vier- bis fünffachen Menge destillierten Wassers gieße man unter Umrühren 100 Tle. Mercuronitratlösung (10 Tle. Mercuronitrat, 1,5 Tle. reine Salpetersäure, 88,5 Tle. Wasser):

$$\underset{\substack{\text{Mercuronitrat}\\(560)}}{[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]} + \underset{\substack{\text{Chlornatrium}\\(117)}}{2\,NaCl} = 2\,NaNO^3 + 2\,H^2O + \underset{\substack{\text{Quecksilberchlorür}\\(471)}}{Hg^2Cl^2}$$

Um die Bildung von Basisch-Mercuronitrat zu vermeiden, ist es erforderlich, einen Überschuß von Chlornatrium anzuwenden, ferner muß die Mercuronitratlösung in die Kochsalzlösung, und nicht umgekehrt, gegossen werden.

Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag von Quecksilberchlorür lasse man, vor Licht geschützt, absetzen, gieße die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, rühre ihn von neuem mit kaltem Wasser an, lasse wieder absetzen und gieße die klare Flüssigkeit abermals ab. Diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die abgegossene Lösung durch Silberlösung nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Filter, befreie ihn durch Auswaschen noch vollständig von Chlornatrium usw. und trockne ihn alsdann bei mäßiger Wärme zwischen Fließpapier bei Abschluß des Lichtes.

10 Tle. Mercuronitrat oder 100 Tle. *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* werden theoretisch 8,41 Tle. Quecksilberchlorür liefern:

$$\underset{(560)}{[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]} : \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} = 10 : x; \quad x = 8{,}41.$$

β) Man löse Quecksilberchlorid in Wasser ungefähr im Verhältnis von 1 : 50 auf und leite in diese, auf 70 bis 80° C erwärmte Lösung Schwefligsäureanhydrid bis zur Sättigung ein. Die stark nach Schwefligsäureanhydrid riechende Flüssigkeit werde hierauf noch mehrere Stunden lang bei 70 bis 80° digeriert, nach dem Erkalten der ausgeschiedene Calomel abfiltriert und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis kein Quecksilberchlorid in dem Filtrat mehr nachzuweisen ist, also in einer Probe desselben weder starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Braunfärbung, noch Zinnchlorürlösung eine Trübung mehr hervorruft. Hierauf werde der Calomel im Dunkeln zwischen Fließpapier bei mäßiger Temperatur getrocknet:

$$\underset{(542)}{2\,HgCl^2} + SO^2 + 2\,H^2O = \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} + 2\,HCl + H^2SO^4.$$

γ) Auch durch Zusatz von phosphoriger Säure zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Quecksilberchloridlösung (1 : 50) und 12stündiges Stehenlassen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluß des Lichtes läßt sich gefälltes Quecksilberchlorür erhalten. Der Niederschlag werde, wie oben erörtert ist, ausgewaschen und getrocknet:

$$\underset{(542)}{2\,HgCl^2} + H^3PO^3 + H^2O = \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} + H^3PO^4 + 2\,HCl.$$

Von diesen Darstellungsmethoden des gefällten Calomels pflegt nur die unter α) angegebene praktische Verwendung zu finden.

b) Sublimiertes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum s. laevigatum s. via sicca paratum.

Darstellung. Zur Gewinnung des sublimierten Calomels im kleinen werden 4 Tle. Quecksilberchlorid in einem Porzellan- oder Achatmörser mit 3 Tln. metallischen Quecksilbers so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Um das Stäuben der Mischung zu vermeiden und die Einwirkung des Quecksilbers zu beschleunigen, befeuchte man dieselbe mit wenig Alkohol. Sind keine Quecksilberkügelchen mehr zu bemerken, so bringe man die graue Mischung in eine flache Porzellanschale und erwärme sie unter zeitweiligem Umrühren so lange bedeckt im Sandbade an einem gut ventilierten Orte, bis alle Feuchtigkeit entwichen und die graue Farbe vollständig in eine hellgelbe übergegangen ist. Es findet hierbei schon vollständige Bildung von Quecksilberchlorür statt, während der kleine Überschuß von metallischem Quecksilber entweicht:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilberchlorid}\\(271)}}{HgCl^2} + \underset{\substack{\text{Quecksilber}\\(200)}}{Hg} = \underset{\substack{\text{Quecksilberchlorür}\\(471).}}{Hg^2Cl^2}$$

4 Tle. Quecksilberchlorid würden zur vollständigen Umwandlung in Quecksilberchlorür nur 2,95 Tle. Quecksilber erfordern. Die Anwendung eines geringen Überschusses von metallischem Quecksilber (3 Tle. anstatt 2,95 Tle.) empfiehlt sich jedoch einesteils wegen der geringen Verunreinigungen des Quecksilbers, anderenteils um sicher zu sein, daß eine vollständige Überführung des Quecksilberchlorids in Quecksilberchlorür stattfinde.

Das in vorstehend beschriebener Weise erzeugte Quecksilberchlorür wird je nach der Menge desselben in Arzneigläsern, in Kolben oder in Retorten, welche im Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Zu diesem Behufe füllt man die betreffenden gläsernen Sublimationsgefäße mit dem zu sublimierenden Calomel etwa $^1/_4$ an, senkt sie so weit in Sand ein, daß letzterer mehrere Centimeter höher steht als der Inhalt, mithin nur der obere Teil der Gefäße davon frei bleibt, und erhitzt alsdann das Sandbad mit ziemlich starkem Feuer. Die Öffnung der Sublimationsgefäße schließe man lose mit einem Stopfen aus Kreide oder Kohle. Bei richtiger Leitung der Erhitzung legt sich der sublimierende Calomel in der oberen, nicht von Sand bedeckten Hälfte der Sublimationsgefäße fest an, während die weniger flüchtigen oder feuerbeständigen Verunreinigungen auf dem Boden derselben zurückbleiben. Ist aller Calomel schließlich sublimiert, der Boden des Sublimationsgefäßes also leer, so ziehe man letzteres aus dem Sandbade heraus, nachdem es sich ein wenig abgekühlt hat, und sprenge den unteren Teil desselben durch Befeuchten mit etwas Wasser ab. Hierauf lasse man die obere Hälfte des Sublimationsgefäßes, in welchem der sublimierte Calomel als eine feste, dicke Kruste sitzt, vollständig erkalten und stelle sie so lange beiseite, bis sich derselbe nach einigen Tagen von selbst von dem Glase loslöst.

Die auf diese Weise gewonnenen kristallinischen Calomelkrusten sind durch Zerreiben unter Wasserzusatz in einem unglasierten Porzellanmörser oder in einem Achat- oder Granitmörser und darauf folgendes Schlämmen mit Wasser in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor, Serpentin oder Glas sind zum Zerreiben und Schlämmen des Calomels nicht anzuwenden.



Der fein zerriebene und geschlämmte Calomel werde schließlich auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, zuletzt mit Alkohol so lange behufs Entfernung von beigemengtem Quecksilberchlorid ausgewaschen, bis im Filtrat weder durch Silberlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung oder Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Hierauf trockne man den Calomel unter Abschluß des Lichtes bei mäßiger Wärme.

4 Tle. Quecksilberchlorid liefern, nach dem Verreiben mit der erforderlichen Menge Quecksilber, theoretisch 6,95 Tle. Quecksilberchlorür:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} = 4 : x; \quad x = 6{,}95.$$

Bei der **fabrikmäßigen Darstellung** von sublimiertem Calomel pflegt man an Stelle von Quecksilberchlorid Quecksilberoxydsulfat anzuwenden, dieses durch Verreiben mit Quecksilber in Quecksilberoxydulsulfat überzuführen und letzteres mit Chlornatrium zu sublimieren. Zur fabrikmäßigen Darstellung verreibt man 3 Tle. Quecksilberoxydsulfat (über dessen Bereitung s. unter Quecksilberchlorid), unter Befeuchten mit etwas Wasser, mit 2 Tln. metallischen Quecksilbers, bis keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind, fügt nach dem Trocknen $1^1/_2$ Tle. Chlornatrium zu und sublimiert alsdann das innige Gemenge in Kolben oder Retorten oder in blanken eisernen Kesseln, die mit einem blumentopfartigen Glasaufsatze versehen sind, wie oben erörtert wurde:

$HgSO^4$ Quecksilberoxydsulfat (296)	+	Hg Quecksilber (200)	=	Hg^2SO^4 Quecksilberoxydulsulfat (496)

Hg^2SO^4 Quecksilberoxydul-sulfat (496)	+	$2\,NaCl$ Chlor-natrium (117)	=	Hg^2Cl^2 Quecksilber-chlorür (471)	+	Na^2SO^4 Natrium-sulfat

c) In Dampfform zerteilter Calomel.

Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum, Calomel à la vapeur.

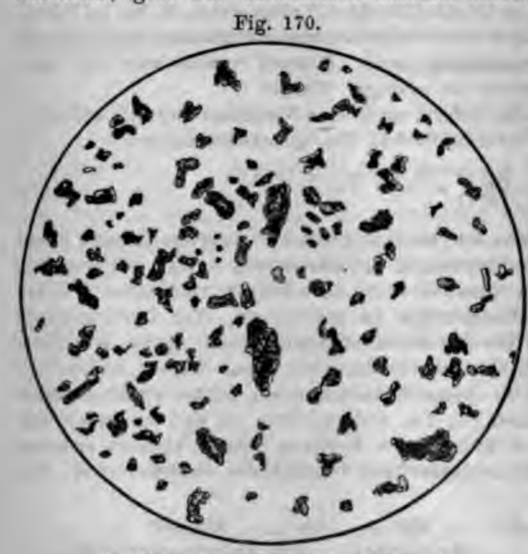
Unter diesen Bezeichnungen findet ein sehr fein verteilter, **sublimierter** Calomel arzneiliche Anwendung, dessen Darstellung gewöhnlich in chemischen Fabriken und nur höchst selten in pharmazeutischen Laboratorien geschieht. Die Darstellungsweise besteht darin, daß man in einem tönernen Ballon entweder Calomeldämpfe und Wasserdämpfe sich begegnen läßt, oder daß man Calomeldampf durch einen stark erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum fortführt und so eine Verdichtung desselben zu einem äußerst feinen, weißen Pulver bewirkt.

Der auf diese Weise fein verteilte Calomel wird auf einem Filter oder Kolatorium gesammelt, zunächst mit Wasser und schließlich mit Alkohol behufs Entfernung kleiner Mengen von Quecksilberchlorid gewaschen und an einem mäßig warmen, dunkeln Orte getrocknet.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Quecksilberchlorür, das **Quecksilberhornerz**, bildet säulenförmige Kristalle des quadratischen Systems. Das künstliche, durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür setzt sich bei langsamer Abkühlung des Dampfes ebenfalls in leicht zerreiblichen, weißen Kristallen des quadratischen Systems an, vom spezif. Gew. 6,99. Bei rascher Abkühlung des Calomeldampfes

resultieren durchscheinende, faserig-kristallinische, schwere Massen. Gerieben, gibt der sublimierte Calomel einen gelben Strich und ein gelbes, schweres, kaum stäubendes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchscheinenden, kleineren oder größeren Bruchstücken von Kristallen besteht (Fig. 170).

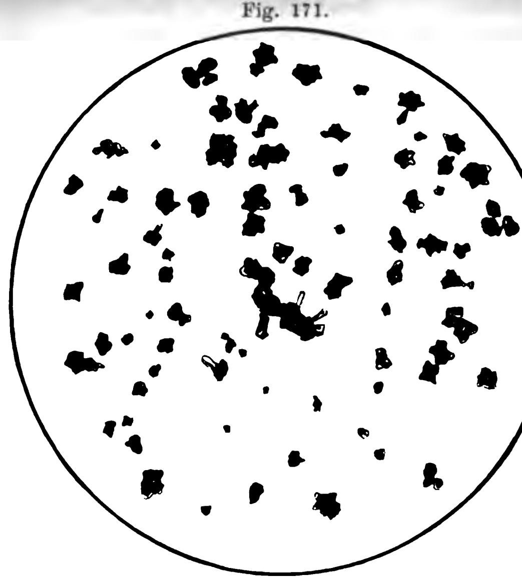
Fig. 170.



Sublimierter präparierter Calomel.
(*Hydrargyrum chloratum mite praeparatum.*)

Ist der sublimierte Calomel durch Dämpfe fein verteilt, so bildet er ein zartes, weißes, erst durch den Druck des Pistilles im Porzellanmörser gelb werdendes, staubiges Pulver, welches unter dem Mikroskop in fast undurchsichtigen oder nur an den Kanten durchscheinenden, kleinen, unregelmäßigen Partikelchen erscheint, die mit einigen durchscheinenden Kristallen oder Kristallbruchstücken vermischt sind (Fig. 171).

Fig. 171.



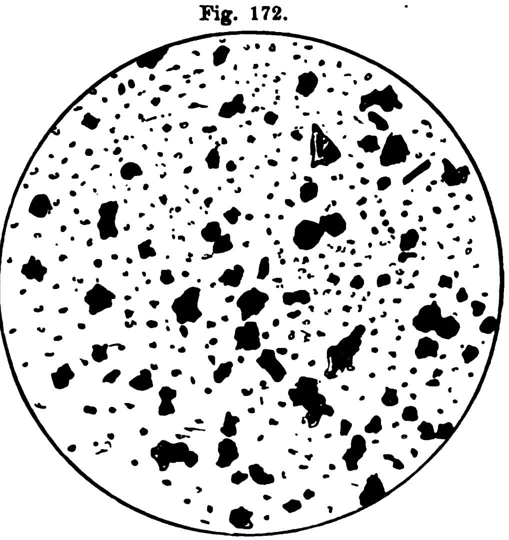
Durch Dämpfe zerteilter Calomel.
(*Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum.*)

Das durch Fällung bereitete Quecksilberchlorür ist dem durch Dämpfe zerteilten ähnlich, jedoch ist seine Verteilung eine noch feinere als die jenes Präparates. Dasselbe ist ein zartes, weißes, durch starken Druck mit dem Pistille im Porzellanmörser ebenfalls gelb werdendes, kaum stäubendes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen, undurchsichtigen, amorphen Partikelchen besteht, wenn



das Präparat aus Quecksilberoxydulnitrat bereitet wurde (Fig. 172). — Der aus Quecksilberchlorid mittels Schwefligsäureanhydrid bereitete Calomel zeigt unter dem Mikroskop ebenfalls kristallinische Beschaffenheit. Dasselbe gilt von dem Calomel, welcher durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf kalte, salzsäurehaltige Quecksilberchloridlösung gebildet wird. Die Formen, welche der nach den beiden letzten Bereitungsweisen aus Quecksilberchlorid erhaltene Calomel bei der Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt, sind jedoch wesentlich verschieden von denen des sublimierten, präparierten Calomels (vgl. oben). — Vorstehende Abbildungen (Fig. 170, 171, 172) mögen die verschiedenen Formen des gewöhnlich arzneilich angewendeten Calomels, in denen derselbe, je nach der Bereitungsweise, bei 300- bis 400 facher Vergrößerung unter dem Mikroskop erscheint, veranschaulichen.

Fig. 172.



Durch Chlornatrium gefällter Calomel.
(Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum.)

Fig. 173.

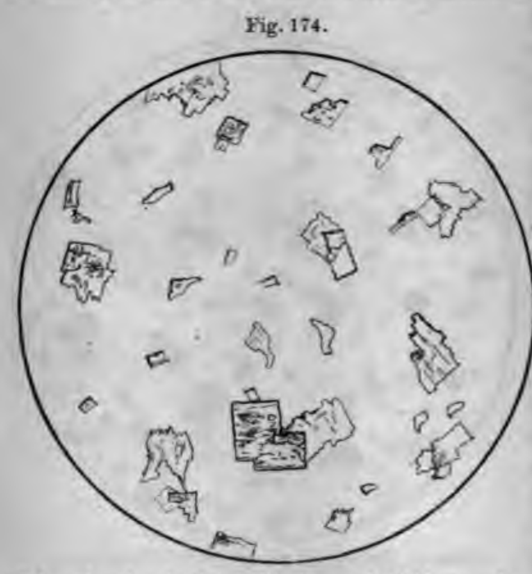


Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei 70 bis 80° C abgeschieden.

Die Formen, welche der durch Schwefligsäureanhydrid und durch phosphorige Säure aus Quecksilberchloridlösung abgeschiedene Calomel unter dem Mikroskop zeigt, sind verschieden je nach der Konzentration und der Temperatur der betreffenden Lösungen.

Nachstehende Abbildungen (Figuren 173, 174, 175, 176) illustrieren die am häufigsten auftretenden Formen dieses aus Quecksilberchlorid dargestellten, arzneilich meist nicht angewendeten Calomels.

Fig. 174.

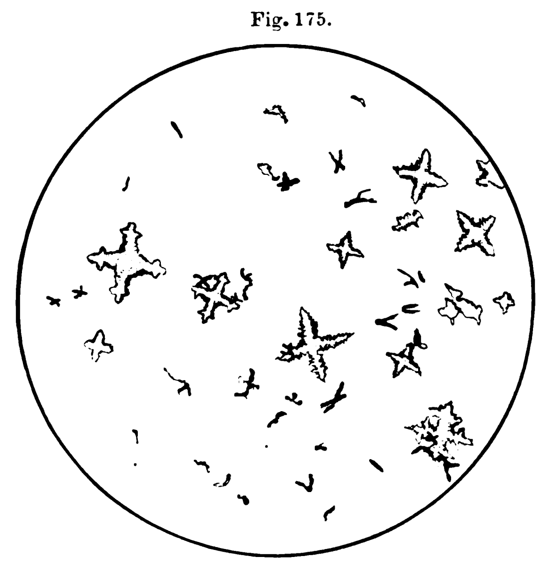


Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus konzentrierter Quecksilberchloridlösung bei 30 bis 35° C abgeschieden.

Findet die Abscheidung des Calomels durch SO^2 aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur statt, so zeigt er, wie durch H^3PO^3 gefällt, meist die durch Fig. 175 u. 176 illustrierten Formen.

Das Quecksilberchlorür ist ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. In Wasser, Alkohol, Äther und in verdünnten Säuren ist der Calomel in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit erleidet er jedoch eine teilweise Zersetzung. Beim Erhitzen nimmt das Quecksilberchlorür eine gelbe Farbe an. Bei 150° C beginnt dasselbe sich zu verflüchtigen, bei höherer Temperatur verwandelt es sich in einen farblosen Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Das spezifische Gewicht des Calomeldampfes wurde früher von verschiedenen Beobachtern bei 448° C im Mittel als

Fig. 175.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchloridlösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

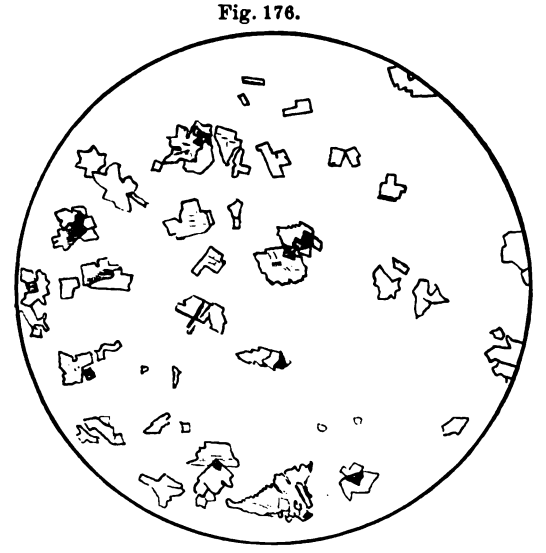


8,21 (Luft = 1) oder 118,63 (H = 1) gefunden, woraus sich die Formel desselben als HgCl, entsprechend dem Molekulargewicht 233,7, ableiten würde. Dieses niedrige spezifische Gewicht (die Formel Hg^2Cl^2 würde dem spezif. Gew. 233,7 [H = 1] und dem Molekulargewicht 467,4 entsprechen) findet in dem Umstande eine Erklärung, daß der Dampf des Quecksilberchlorürs infolge einer Dissoziation nur aus einem Gemenge gleicher Volume Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf besteht, die bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder zu Quecksilberchlorür vereinigen:

1 Vol. Hg	. . . .	= 99,25	(H = 1)
1 „ $HgCl^2$	. . . .	= 134,43	„
2 Vol. Calomeldampf	. . .	= 233,68	„
1 „ „	. . .	= 116,84	„

Die Gegenwart von Quecksilber wurde in dem Dampfe des Calomels durch Blattgold, welches amalgamiert wurde, zum Nachweis gebracht. Die Dissoziation des Calomels scheint jedoch nur durch die Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit bedingt zu werden, da H. B. Baker die Dampfdichte des absolut trockenen Calomels zu 217,4 (H = 1) ermittelte, ohne daß dieser wirkliche Calomeldampf irgend eine Einwirkung auf Blattgold zeigte. Hiernach würde dem Quecksilberchlorür die Formel Hg^2Cl^2 und nicht HgCl (entsprechend dem Kupferchlorür: CuCl, und dem Chlorsilber AgCl) zukommen.

Fig. 176.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchloridlösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

Wird die Sublimation des Calomels mehrfach wiederholt, so findet teilweise eine bleibende Zerlegung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid statt, so daß letzteres der sublimierten Masse nach dem Erkalten durch Wasser entzogen werden kann. Eine gleiche Zersetzung erleidet der Calomel allmählich im Licht, infolgedessen nimmt er eine graue Färbung an. I [illegible] daher geschützt vor Licht aufbewahrt!

Auch organische Substanzen veranlassen [illegible] silberchlorür einige Zeit in inniger Ber

Gegenwart von Feuchtigkeit, eine Zerlegung in Quecksilberchlorid und Quecksilber. Zu diesen Stoffen zählt auch der Rohrzucker, welcher bei längerer Berührung mit Calomel (z. B. in Calomelpulvern), namentlich im feuchten Zustande, bisweilen eine Bildung von Quecksilberchlorid veranlaßt. Von geringerem Einfluß scheint der Milchzucker zu sein. Jedenfalls ist es rätlich, Calomelpulver nicht zu lange Zeit vorrätig zu halten!

Kocht man den Calomel anhaltend mit Wasser oder mit Alkohol, so schwärzt er sich allmählich infolge einer Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während entsprechende Mengen von Quecksilberchlorid in Lösung gehen:

$$Hg^2Cl^2 = Hg + HgCl^2.$$

Diese Zersetzung des Calomels vollzieht sich momentan, wenn derselbe mit Pyridin zusammengebracht wird; sie findet auch in reichlichem Maße statt, wenn der Calomel mit den Lösungen der Alkalichloride, wie mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, gekocht wird. Auf die Einwirkung dieser im Organismus sich findenden Verbindungen ist vielleicht zum Teil die Resorption des Calomels bei der Anwendung als Arzneimittel zurückzuführen.

Kochende Salzsäure führt das Quecksilberchlorür allmählich in Quecksilberchlorid, unter Abscheidung von Quecksilber, über. Heiße Salpetersäure löst es unter Entwickelung von Stickoxyd in Gestalt von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydnitrat. Konzentrierte Schwefelsäure verändert den Calomel in der Kälte nicht, beim Kochen findet eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid statt, begleitet von einer Bildung von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsulfat.

Chlor verwandelt das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid, ebenso Brom und Jod, letztere beiden Halogene unter gleichzeitiger Bildung von Brom-, bezüglich Jodquecksilber. Wässerige Blausäure führt den Calomel mit Leichtigkeit in Quecksilbercyanid, Quecksilber, Quecksilberchlorid und Salzsäure über.

Die ätzenden Alkalien und alkalischen Erden, ebenso die Alkalicarbonate, sowie gebrannte Magnesia schwärzen das Quecksilberchlorür bei Gegenwart von Wasser schon in der Kälte, unter Abscheidung von schwarzem Quecksilberoxydul. Saures Kaliumcarbonat und saures Natriumcarbonat wirken in der Kälte nicht auf Calomel ein. Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumcarbonat sind in der Kälte ebenfalls ohne Einwirkung, in der Wärme findet allmählich eine teilweise Zerlegung des Calomels zu Quecksilberoxydul statt.

Jodkalium verwandelt das Quecksilberchlorür zunächst in Quecksilberjodür, welches dann mit einem Überschuß von Jodkalium sich zu Quecksilber und Quecksilberjodid, bezüglich zu löslichem Quecksilberjodid-Jodkalium umsetzt.

Mischt man den Calomel mit Goldschwefel oder mit Kermes, so findet auch bei Abschluß von Feuchtigkeit eine allmähliche Umsetzung zu Antimonchlorür und Schwefelquecksilber statt. Schwarzes Schwefel-

antimon zeigt keine Einwirkung auf das Quecksilberchlorür, ebensowenig in der Kälte der Schwefel.

Beim Schütteln des Calomels mit wässerigem Ammoniak entsteht neben Salmiak ein schwarzes Pulver von Mercuroammoniumchlorid: NH^2Hg^2Cl:

$$Hg^2Cl^2 + 2NH^4.OH = NH^2Hg^2Cl + NH^4Cl + 2H^2O.$$

Diese Umsetzung entspricht jedoch nicht vollständig der vorstehenden Gleichung, da in dem ammoniakalischen Filtrat noch Quecksilber in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Das Mercuroammoniumchlorid[1]) ist aufzufassen als Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 At. Wasserstoff durch den zweiwertigen Atomkomplex Hg^2 oder —Hg—Hg— ersetzt sind. Dasselbe ist ein grauschwarzes, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht veränderndes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen zerfällt das Mercuroammoniumchlorid in Quecksilberchlorür, Quecksilber, Ammoniak und Stickstoff. Wird über trockenen Calomel trockenes Ammoniak geleitet, so entsteht Quecksilberchlorür-Ammoniak oder Mercurodiammoniumchlorid, eine schwarze, pulverige Verbindung von der Zusammensetzung $Hg^2Cl^2 + 2NH^3$ oder $\left(\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}Hg^2\right)Cl^2$.

Auch durch Ammoniumcarbonat wird das Quecksilberchlorür in schwarze, stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Prüfung. Bei der Prüfung des Calomels ist zunächst darauf zu sehen, daß derselbe in der richtigen Weise bereitet ist, daß also ein zum innerlichen Gebrauche bestimmtes Präparat nur durch Sublimation und darauf folgendes Präparieren und Schlämmen dargestellt ist usw. Die drei im Handel befindlichen Calomelsorten: *Hydrargyrum chloratum mite laevigatum*, *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum* und *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*, unterscheiden sich, wie oben erörtert, durch die Farbe und durch die Beschaffenheit, welche sie unter dem Mikroskop zeigen.

Die sonstige gute Beschaffenheit der drei Calomelsorten ergibt sich durch die feine Verteilung und durch folgende Merkmale:

Eine Probe des zu prüfenden, vollkommen trockenen Calomels verflüchtige sich beim Erhitzen in einem trockenen Reagenzglase vollständig, ohne vorher zu schmelzen und ohne dabei ammoniakalische Dämpfe: weißer Präzipitat —, oder saure Dämpfe: Basisch-Quecksilberoxydulnitrat — auszustoßen. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit erleidet der Calomel bei der Ausführung vorstehender Probe leicht unter Abspaltung von Salzsäure eine Zersetzung!

Mit warmem Wasser geschüttelt, liefere der Calomel ein Filtrat, welches weder auf Zusatz von Silbernitratlösung eine Trübung, noch durch starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Färbung: Quecksilberchlorid — erleide. Beim Verdampfen des wässerigen Calomelauszuges verbleibe ferner kein Rückstand: lösliche Salze.

In noch empfindlicherer Weise als durch Schwefelwasserstoffwasser kann der wässerige Calomelauszug auf Quecksilberchlorid durch Zinnchlorür geprüft werden, dessen frisch bereitete, Salzsäure enthaltende Lösung bei

[1]) Nach Pesci nur ein Gemisch von Mercuriammoniumchlorid: NH^2Hg fein verteiltem Quecksilber (?).

wesenheit von Quecksilberchlorid eine weiße, beim Erwärmen grau werdende Trübung veranlaßt.

Übergießt man das zu prüfende Quecksilberchlorür mit Kali- oder Natronlauge, so trete beim Erwärmen keine Entwickelung von Ammoniak ein: weißer Präzipitat. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung würde sich auch durch die Löslichkeit derselben in verdünnter Essigsäure erkennen lassen. Schwefelwasserstoffwasser bewirke daher in dem Essigsäureauszuge des Calomels keine Schwärzung.

Die Anwesenheit von metallischem Quecksilber im Calomel macht sich zuweilen schon durch die graue Farbe desselben bemerkbar. Dieselbe kann ferner dadurch nachgewiesen werden, daß man den Calomel bei gewöhnlicher Temperatur mit reiner Salpetersäure von 25 Proz., welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, schüttelt. Hierdurch wird das metallische Quecksilber gelöst und kann in dem Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden.

Quecksilberchlorid: $HgCl^2$.

Molekulargewicht: 271 *(268,86 H = 1)*.

(In 100 Tln., Hg: 73,80, Cl: 26,20.)

Syn.: *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*, *Mercurius sublimatus corrosivus*, ätzendes Quecksilberchlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, Sublimat, Ätzsublimat, Mercurichlorid.

Geschichtliches. Bereits Geber gab im 8. Jahrh. eine Vorschrift zur Darstellung des Quecksilberchlorids, welches er durch Sublimation von Quecksilber mit Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz und Salpeter bereitete. Auch andere arabische Chemiker, wie Rhases, Avicenna usw., kannten das Quecksilberchlorid und bereiteten es ebenso wie die Mehrzahl der späteren Chemiker nach einer Methode, welche der von Geber sehr ähnlich war.

Die jetzt im großen angewendete Methode der Darstellung von Quecksilberchlorid durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilberoxydsulfat und Chlornatrium rührt von Kunkel aus dem Jahre 1716 her. Die Zusammensetzung und die chemische Natur des Quecksilberchlorids ist zuerst durch Davy 1809 und 1810 näher bekannt geworden.

Das Quecksilberchlorid entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Quecksilberoxydnitratlösung, sowie durch direkte Vereinigung von Quecksilber und Chlor, wenn letzteres im Überschuß vorhanden ist. Dasselbe wird ferner erhalten durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser.

Darstellung. Um kleine Quantitäten von Quecksilberchlorid zu bereiten, löse man 10 Tle. Quecksilberoxyd, unter Anwendung von Wärme, in 14 Tln. reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl), welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist:

HgO	+	$2HCl$	=	$HgCl^2$	+	H^2O
Quecksilberoxyd		Chlorwasserstoff		Quecksilberchlorid		Wasser.
(216)		(73 = 292 von 25 Proz.)		(271)		

Nach erfolgter Lösung werde die Flüssigkeit heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man

auf einem Trichter und trockne dieselben nach dem vollständigen Abtropfen bei mäßiger Wärme zwischen Fließpapier. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Kristallisationen erzielt werden. 10 Tle. Quecksilberoxyd liefern theoretisch 12,5 Tle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(216)}{HgO} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 10 : x; \quad x = 12,5.$$

Auch durch Lösen von 1 Tl. metallischen Quecksilbers in einem erwärmten Gemisch aus 2 Tln. reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl) und 1 Tl. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), Eindampfen der Lösung zur Trockne und Umkristallisieren des Verdampfungsrückstandes aus heißem Wasser läßt sich das Quecksilberchlorid im kleinen bereiten:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber}\\(600)}}{3\,Hg} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\(219 = 876 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}}{6\,HCl} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\(126 = 504 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}}{2\,HNO^3}$$

$$= \underset{\substack{\text{Quecksilberchlorid}\\(813)}}{3\,HgCl^2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H^2O}$$

1 Tl. reines metallisches Quecksilber liefert der Theorie nach 1,35 Tle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(200)}{Hg} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 1 : x; \quad x = 1,35.$$

Im großen wird das Quecksilberchlorid, wie bereits erwähnt, durch Sublimation eines innigen Gemisches aus Quecksilberoxydsulfat und Chlornatrium bereitet.

Behufs Darstellung des Quecksilberoxydsulfats: $HgSO^4$, kocht man 4 Tle. metallischen Quecksilbers mit 5 Tln. englischer Schwefelsäure so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung beim Eintragen in verdünnte Salzsäure keine Trübung mehr erleidet, mithin kein Quecksilberoxydulsulfat mehr vorhanden ist:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber}\\(200)}}{Hg} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\(196)}}{2\,H^2SO^4} = \underset{(296)}{HgSO^4} + \underset{\substack{\text{Schwefligsäure-}\\\text{anhydrid}}}{SO^2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H^2O}$$

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber erfolgt erst bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure sich schon zum Teil verflüchtigt. Aus diesem Grunde muß zur Lösung des Quecksilbers ein Überschuß von Schwefelsäure angewendet werden.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber wird wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Salpetersäure. Man kocht daher gewöhnlich, behufs Darstellung von Quecksilberoxydsulfat, 12 Tle. Quecksilber mit einem Gemisch aus 6 Tln. Wasser, $6^1/_2$ Tln. englischer Schwefelsäure und 11 Tln. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) oder 6 Tln. roher Salpetersäure (von 50 Proz. HNO^3) so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung sich klar in verdünnter Salzsäure löst:

$$\underset{(600)}{3\,Hg} + \underset{(294)}{3\,H^2SO^4} + \underset{\substack{(126 = 504 \text{ von}\\25 \text{ Proz.})}}{2\,HNO^3} = \underset{(888)}{3\,HgSO^4} + 2\,NO + 4\,H^2O$$

Die auf die eine oder auf die andere Weise dargestellte Quecksilberoxydsulfatlösung wird zur vollständigen Trockne verdampft, der Rückstand mit seinem halben Gewicht Kochsalz und etwas Braunstein innig gemischt, um die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem Quecksilberoxydulsulfat, welches meist noch in kleiner Menge zugegen ist, zu verhindern, und das

limation in flachen Glaskolben unterworfen. Letztere werden ns an den Hals eingesenkt und zunächst gelinde erhitzt, um alle it aus dem Inhalt zu entfernen. Alsdann werden die Kolben bis l he von Sand befreit und so lange erhitzt, bis alles Queck- ch an den oberen Teilen derselben angesetzt hat. Nach dem werden die Sublimationskolben zerschlagen und das gebildete Queck- l herausgenommen:

$HgSO^4$	+	$2NaCl$	=	$HgCl^2$	+	Na^2SO^4
lberoxydsulfat		Chlornatrium		Quecksilberchlorid		Natriumsulfat
(296)		(117)		(271)		

genschaften. Das sublimierte Quecksilberchlorid bildet weiße, nsichtige oder doch nur durchscheinende, kristallinische Massen, geritzt keinen gelben Strich und zerrieben kein gelblich-, sondern ein rein weißes Pulver liefern: Unterschied vom el. Aus Alkohol oder aus Wasser kristallisiert dasselbe in farb- rhombischen Prismen, die meist die Gestalt dünner Nadeln haben. ezifische Gewicht des Quecksilberchlorids beträgt 5,2 bis 5,4. ecksilberchlorid schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, bei 307° siedet und sich in einen farblosen Dampf vom spezif. (Luft = 1) oder 134,5 (H = 1) verwandelt.

Quecksilberchlorid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Tln. Wasser zu einer stark giftig wirkenden Flüssigkeit rach saurer Reaktion und ätzendem, scharf metallischem Geschmack. Diese Lösung enthält nur in geringem Umfange die Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und Cl′, Cl′. Beim Kochen wässeriger Quecksilberchloridlösungen verflüchtigt sich etwas Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen. Es ist daher auch beim Eindampfen derartiger Lösungen bei quantitativen Bestimmungen Vorsicht geboten. Im trockenen Zustande verflüchtigt sich das Quecksilberchlorid in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei 100° C ist die Flüchtigkeit desselben noch beträchtlicher.

100 Tle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,3	37,05	53,96 Tle. $HgCl^2$.

Auch in $2^1/_2$ Tln. Alkohol von 90 Proz. und in 7 bis 8 Tln. offizinellen Äthers ist das Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Wasser- und alkoholfreier Äther löst Quecksilberchlorid nur in geringer Menge. Die schwach saure Reaktion der wässerigen Quecksilberchloridlösung verschwindet auf Zusatz von Chlornatrium, Chlorammonium und von anderen Chlormetallen, indem hierdurch neutral reagierende Doppelsalze (s. S. 1045) gebildet werden. Am Licht erleidet die wässerige Quecksilberchloridlösung allmählich eine Zersetzung, indem unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure Calomel ausgeschieden wird:

$$2HgCl^2 + H^2O = Hg^2Cl^2 + 2HCl + O.$$

In heißer offizineller Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Quecksilberchlorid ebenfalls reichlich löslich, ohne selbst beim Kochen dadurch eine Veränderung zu erleiden.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° C nicht auf Quecksilberchlorid ein. Auch beim Durchfeuchten mit Alkohol tritt bei 15° C keine Zersetzung ein. Letztere findet unter Bildung von Quecksilberjodid und Jodtrichlorid erst statt, wenn das mit Alkohol durchfeuchtete Gemisch im geschlossenen Rohre erhitzt wird.

Viele Metalle, wie Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer, Blei, Eisen, Aluminium, Nickel, Silber, Wismut, Antimon, Arsen, nicht aber Gold, entziehen der Quecksilberchloridlösung das Chlor ganz oder teilweise und scheiden infolgedessen Quecksilber oder Quecksilberchlorür aus Phosphorige und schweflige Säure scheiden aus Quecksilberchloridlösung in der Kälte oder bei mäßiger Wärme ebenfalls Calomel, beim Kochen damit Quecksilber ab. Eine ähnliche Wirkung üben auch viele organische Substanzen aus, wie z. B. Baumwolle (Verbandwatte), Zucker, Brechweinstein, Oxalsäure (nur im Licht), weinsaure Salze, ameisensaure Salze, ätherische Öle. Licht und Wärme fördern die Zersetzung. In Eiweißlösung ruft Quecksilberchlorid einen weißen, quecksilberhaltigen Niederschlag hervor.

Bringt man etwas gepulvertes Quecksilberchlorid auf reines Aluminiumblech, so heben sich nach einiger Zeit haarförmige Gebilde von Aluminiumoxyd von der Oberfläche desselben ab. Hierbei wird zunächst Aluminiumamalgam und durch dessen Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft dann Aluminiumoxyd gebildet (vgl. auch S. 1031).

Ätzende Alkalien und ätzende alkalische Erden scheiden aus der Lösung des Quecksilberchlorids gelbes Quecksilberoxyd ab. Über das Verhalten von Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten gegen Quecksilberchlorid siehe S. 644, über das Verhalten gegen Arsenwasserstoff siehe S. 383.

Gebrannte Magnesia scheidet aus Quecksilberchloridlösung schon in der Kälte braunrotes Quecksilberoxychlorid ab, während durch Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumcarbonat erst in der Wärme eine Abscheidung ähnlicher Verbindungen bewirkt wird.

Basische Quecksilberchloride — Quecksilberoxychloride — von wechselnder Zusammensetzung entstehen auch, wenn die wässerige Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd gekocht oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Mit vielen Chlormetallen liefert das Quecksilberchlorid kristallisierbare Doppelverbindungen, welche leichter als das Quecksilberchlorid selbst in Wasser löslich sind und eine neutrale Reaktion besitzen. Derartige Doppelverbindungen sind z. B.: $HgCl^2 + KCl + H^2O$; $HgCl^2 + 2KCl + H^2O$; $2HgCl^2 + KCl + 2H^2O$; $HgCl^2 + NaCl + 1\frac{1}{2}H^2O$; $HgCl^2 + 2NaCl$; $HgCl^2 + NH^4Cl$; $HgCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$; $3HgCl^2 + 2NH^4Cl + 4H^2O$. Diese Verbindungen sind zum Teil als

plexen Quecksilberchloranionen $HgCl^{3'}$ und $HgCl^{4''}$ an-
..ösungen derselben enthalten Mercuriionen $Hg^{\cdot\cdot}$ in noch
..mfange als die des Quecksilberchlorids. Da die Gift-
Quecksilbersalze proportional der Konzentration der ge-
curiionen $Hg^{\cdot\cdot}$ ist, so ist die Giftwirkung dieser Doppel-
gleichem Gehalt an Quecksilber, geringer, als die der reinen
.rchloridlösung.

durch Abdampfen der wässerigen Lösung gleicher Gewichts-
und Quecksilberchlorid erhaltenes Salzgemenge war früher
..utsalz, *Sal alembroth* oder *Sal sapientiae*, im Gebrauch.
h mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Quecksilberchlorid
.t zersetzbaren Doppelverbindungen: $HgCl^2 + HCl$ und $[HgCl^2$
$l + 7 H^2O]$. Erstere Verbindung scheidet sich in perlglänzenden
ab beim Erkalten einer Lösung von 1 Tl. Quecksilberchlorid
. Tln. Salzsäure von 32 Proz.; letzteres Salz entsteht beim Ein-
von Chlorwasserstoff in eine auf —10° C abgekühlte konzen-
Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure. Diese, auch als
.silberchloridchlorwasserstoffsäuren bezeichneten Verbin-
. sind als die Wasserstoffverbindungen der komplexen Queck-
.ionen $HgCl^{3'}$ und $HgCl^{4''}$ zu betrachten.

. Lösung des Quecksilberchlorids zeigt gegen einige Agenzien,
.ich mit den löslichen Quecksilberoxydsalzen der Oxysäuren,
.eichendes Verhalten, indem einzelne Umsetzungen ungleich
schwieriger, andere sogar gar nicht stattfinden. So erzeugen z. B. Oxalsäure, Natriumphosphat, rotes Blutlaugensalz, Kaliumdichromat und Gerbsäure in wässeriger Quecksilberchloridlösung keine Niederschläge, während dieselben starke Fällungen in der Lösung der Quecksilberoxydsalze der Oxysäuren, z. B. in der des Quecksilberoxydnitrats, hervorrufen.

Geringe Mengen von Quecksilberchlorid besitzen die Fähigkeit, die durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink und andere Metalle hervorgerufene Wasserstoffentwickelung stark zu hemmen.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung vieler anderer Quecksilberverbindungen. Neben seiner Benutzung als Arzneimittel, besonders als Antisepticum, findet es ferner Verwendung als Oxydationsmittel in der Anilinfarbenfabrikation, als Reservage in der Zeugdruckerei (zum Auftragen an denjenigen Stellen, welche weiß bleiben sollen), zum Ätzen des Stahls, zum Konservieren von Holz (Kyanisieren) und von anatomischen Präparaten.

Spezifisches Gewicht wässeriger Quecksilberchloridlösung bei 20° C (J. Schröder):

Proz. $HgCl^2$	1,22	2,42	3,57	4,72
Spezif. Gew.	1,00835	1,01856	1,02855	1,03856

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberchlorids ergibt sich durch die rein weiße Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die vollkommene Lös-

lichkeit desselben in Wasser, Alkohol und Äther in den oben angegebenen Mengenverhältnissen.

Zur weiteren Bestätigung der Reinheit des Quecksilberchlorids — zu deren Konstatierung genügen bereits obige Merkmale — fälle man aus der erwärmten wässerigen Lösung desselben das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff aus und verdunste das farblose Filtrat: es verbleibe, nach schwachem Glühen, kein wägbarer Rückstand. Wird das erhaltene Schwefelquecksilber, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit verdünntem Salmiakgeist geschüttelt, so nehme das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, keine gelbe Färbung an: Arsen.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in den Sublimatpastillen löse man eine Pastille zu 1 g in Wasser zu 100 ccm und lasse 20 ccm dieser Lösung unter Umschwenken (in einem Erlenmeyerschen Kolben) zu einem Gemisch von 3 ccm offizineller Formaldehydlösung, 3 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 20 ccm Wasser fließen. Hierauf erwärme man die Flüssigkeit 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, lasse dann erkalten, säuere mit 30 ccm Essigsäure von 30 Proz. an und verdünne mit Wasser auf 80 bis 100 ccm. Hierauf setzt man 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zu und läßt den Kolben fünf Minuten lang unter sanftem Umschwenken bis zur vollständigen Lösung des Quecksilbers stehen. Schließlich werde der Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, zurücktitriert (s. S. 244). Jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, welches von dem Quecksilber gebunden wird, entspricht 0,01355 g $HgCl^2$ (E. Rupp). Der den Sublimatpastillen zugesetzte Teerfarbstoff wirkt bei den obigen Bestimmungen nicht störend ein.

In entsprechender Weise läßt sich auch der Gehalt einer wässerigen Quecksilberchloridlösung ermitteln, jedoch darf dieselbe keine Ammoniaksalze oder Aminbasen enthalten.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids in der Verbandwatte, deren Gehalt an diesem Antisepticum sich durch Verflüchtigung, besonders aber durch allmählichen vollständigen Übergang in Calomel stetig vermindert, verfahre man in folgender Weise: 20 g der zerschnittenen Verbandwatte werden in einen 500 ccm-Maßzylinder gebracht, mit 2 g Kochsalz und 300 ccm heißem Wasser übergossen und werde die Mischung von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung, unter Berücksichtigung des Volums der Baumwolle, auf 515 ccm mit Wasser auf, filtriere durch ein trockenes Filter und fälle aus 250 ccm des Filtrats (*F*) das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus. Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid werde auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und dann mit dem Filter in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche gebracht. Hierauf setze man einige Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff und 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zu, schüttle kräftig um und titriere den Überschuß an Jodlösung unter tüchtigem Umschütteln mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Endreaktion macht sich durch das vollständige Verschwinden der Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs, bezüglich der Blaufärbung der gegen Ende als Indikator zugesetzten Stärkelösung bemerkbar. Nach der Gleichung:

$$\underset{(271\ HgCl^2)}{HgS} + \underset{(254)}{2J} = HgJ^2 + S$$

entspricht jedes der von dem HgS gebundenen, durch obige Rücktitration aus der Differenz ermittelten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (12,7 g J : 1000 ccm) 0,01355 g $HgCl^2$.

m :her läßt sich der Quecksilberchloridgehalt der Verbandwatte ıde Weise ermitteln: 250 ccm obigen Verbandstoffsauszuges (F) einem Erlenmeyerschen Kolben auf dem Wasserbade erhitz. ccm offizineller Formaldehydlösung und alsdann mit 5 ccm Natr- 15 Proz. versetzt. Hierauf wird das Gemisch etwa 10 Minuten erhitzt, bis sich dasselbe vollständig geklärt und das fein ve- ksilber sich zu Boden gesetzt hat. Alsdann säuert man die er- ıssigkeit durch Zusatz von 20 ccm Essigsäure von 30 Proz. an. m $^{1}/_{10}$-Normal-Jodlösung und einige Cubikcentimeter Chloroform ıhwenkt einige Zeit um, bis das Quecksilber vollständig in Lösung st. Der Überschuß an $^{1}/_{10}$-Normal-Jodlösung ist hierauf mit $^{1}/_{100}$- triumthiosulfatlösung, unter schließlichem Zusatz von etwas Stärke- ırückzutitrieren. (10 ccm $^{1}/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung = $_{0}$-Normal-Jodlösung.) Hierbei ist die Flüssigkeit gegen Ende der kräftig umzuschwenken, um das ungebundene Jod aus dem Chloro- ständig in die wässerige Lösung überzuführen. Jedes Cubikcent- -Normal-Jodlösung, welches von dem Quecksilber gebunden wird, ıt 0,01355 g $HgCl^2$ (E. Rupp):

$$Hg = HgCl^2 = 2J$$
$$(200) \quad (271) \quad (254)$$

Quecksilberchlorid liefert bei der Behandlung mit Ammoniak ene stickstoffhaltige Verbindungen, von denen das Mercuri- umchlorid: NH^2HgCl, als unschmelzbarer weißer Prä- und das Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, als barer weißer Präzipitat arzneiliche Anwendung finden. —-ooo verbindungen pflegen meist als die Chloride der komplexen Kationen $NH^2Hg^{\cdot}$: Mercuriammonium, bzw. $N^2H^6Hg^{\cdot\cdot}$: Mercuridiammonium, angesehen zu werden [1]).

Mercuriammoniumchlorid: NH^2HgCl.

Molekulargewicht: 251,5 *(249,61 H = 1)*.

(In 100 Tln., N: 5,57, H: 0,79, Hg: 79,52, Cl: 14,12.)

Syn.: *Hydrargyrum amidato-bichloratum*, *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Mercurius praecipitatus albus*. Quecksilberchloridamidid, Quecksilberamidochlorid, weißer Quecksilberpräzipitat, weißer Präzipitat, unschmelzbarer weißer Präzipitat.

Geschichtliches. Von den beiden Quecksilberverbindungen, welche als weißer Präzipitat eine arzneiliche Anwendung finden, ist der schmelzbare weiße Präzipitat am längsten bekannt, indem er schon im 13. Jahrh.

---

[1]) Pesci faßt, in Übereinstimmung mit Rammelsberg, die weißen Präzipitate als Doppelsalze des Dimercuriammoniumchlorids: $NHg^2.Cl$, mit Chlorammonium auf: unschmelzbarer weißer Präzipitat: $NHg^2Cl + NH^4Cl$; schmelzbarer weißer Präzipitat: $NHg^2Cl + 3NH^4Cl$. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, daß das Dimercuriammoniumchlorid: $NHg^2.Cl$, durch Kalilauge von 20 Proz. bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird, wogegen der unschmelzbare weiße Präzipitat damit innerhalb von drei Tagen die Hälfte, der schmelzbare weiße Präzipitat $^{3}/_{4}$ seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak abgibt.

Nach dem Verhalten gegen Jodmethyl zu urteilen, besteht der unschmelzbare weiße Präzipitat aus einem Gemisch von viel $NHg^2Cl + NH^4Cl$ mit wenig

von Raimundus Lullus durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Salmiaklösung mittels Pottasche bereitet wurde. Später wurde der weiße Präzipitat häufig mit gefälltem Calomel verwechselt. Die Zusammensetzung des weißen Präzipitats und der Unterschied der schmelzbaren Verbindung von der unschmelzbaren ist erst durch die Untersuchungen von Kane (1836) und besonders von Ullgreen, Wöhler (1838) und Krug (1845) näher bekannt geworden. Die Aufklärung der chemischen Konstitution der weißen Präzipitate ist in der neueren Zeit durch Rammelsberg, Pesci, Hofmann, Marburg u. a. versucht.

Das Mercuriammoniumchlorid entsteht beim Eingießen von Quecksilberchloridlösung in wässeriges Ammoniak. Um jedoch ein Mercuriammoniumchlorid von annähernd obiger Zusammensetzung zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen und ferner die Quecksilberchloridlösung in einen Überschuß von wässeriger Ammoniakflüssigkeit hineinzugießen. Aus dem gleichen Grunde darf das Auswaschen des Niederschlages nur mit kaltem Wasser geschehen und nicht zu lange fortgesetzt werden. Jedoch auch unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen entspricht die Zusammensetzung dieses Präparates meist nur annähernd obiger Formel.

Darstellung. Eine Lösung von 2 Tln. Quecksilberchlorid in 40 Tln. heißen destillierten Wassers werde nach dem vollständigen Erkalten und Filtrieren, unter Umrühren, in 3 Tle. Salmiakgeist (von 10 Proz. NH^3) gegossen und der Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter oder Kolatorium gesammelt. Die klare Flüssigkeit reagiere alkalisch! Nach dem möglichst vollständigen Abtropfen wasche man den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten, destillierten Wassers so lange aus, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Ein längeres Auswaschen, namentlich mit größeren Mengen heißen Wassers, ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Niederschlages zu vermeiden.

Die *Pharm. germ., Ed. IV*, läßt den nach obigen Mengenverhältnissen gewonnenen Niederschlag allmählich mit 18 Tln. kalten, destillierten Wassers auswaschen.

Der gut abgetropfte und etwas ausgepreßte Niederschlag ist schließlich an einem dunkeln Orte bei einer Temperatur von 30 bis 40° zu trocknen.

Die Bildung des Mercuriammoniumchlorids beruht auf folgender Gleichung:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} + \underset{(34 = 340 \text{ v. } 10 \text{ Proz.})}{2\,NH^3} = NH^4Cl + \underset{(251,5)}{NH^2HgCl}$$

2 Tle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 1,85 Tle. Mercuriammoniumchlorid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(251,5)}{NH^2HgCl} = 2 : x; \quad x = 1,85.$$

Eigenschaften. Das Mercuriammoniumchlorid oder der sogenannte unschmelzbare weiße Präzipitat ist ein weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist; trotzdem verursacht der weiße Präzipitat auf der Zunge einen metallischen Geschmack.

NH^2HgCl, da derselbe hierdurch in Tetramethylammonium-Quecksilberjodid: $N(CH^3)^4J + HgJ^2$, und in Dimethylamin-Quecksilberjodid: $NH(CH^3)^2HJ + HgJ^2$, verwandelt wird (E. Schmidt).

Verdünnte Mineralsäuren, sogar auch Essigsäure und wässerige Blausäure, lösen das Mercuriammoniumchlorid, namentlich in der Wärme, leicht auf, indem die der angewendeten Säure entsprechenden Ammonium- und Quecksilberoxydsalze gebildet werden. Auch von den Lösungen der Ammoniumsalze wird das Mercuriammoniumchlorid beim Erwärmen gelöst, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Mercuridiammoniumchlorid oder sogenanntem schmelzbarem, weißem Präzipitat: $(NH^3)^2HgCl^2$, welcher beim Erkalten der Lösung sich als ein kristallinisches Pulver absetzt, z. B.:

$$2(NH^2HgCl) + 2NH^4Cl = HgCl^2 + 2NH^3 + (NH^3)^2HgCl^2.$$

Das Mercuriammoniumchlorid wird von Hofmann, Marburg u. a. aufgefaßt als ein Molekül Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind: $NH^2\overset{''}{Hg}Cl$, wogegen das Mercuridiammoniumchlorid sich von zwei Molekülen Chlorammonium: $\begin{pmatrix} NH^4 \\ NH^4 \end{pmatrix} Cl^2$, in der Weise ableitet, daß in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind: $\begin{pmatrix} NH^3 \overset{''}{} \\ NH^3 Hg \end{pmatrix} Cl^2$; nach Rammelsberg, Pesci u. a. handelt es sich bei dem unschmelzbaren und dem schmelzbaren Präzipitat nur um Doppelverbindungen des Dimercuriammoniumchlorids: NHg^2Cl, mit 1, bzw. 3 Mol. Chlorammonium (vgl. auch S. 1048).

Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser, schneller durch heißes, wird das Mercuriammoniumchlorid gespalten in Chlorammonium und in ein gelbrotes, schweres Pulver von basischem Mercuriammoniumchlorid (Mercuriammoniumchlorid-Quecksilberoxyd, Oxydimercuriammoniumchlorid): $[NH^2HgCl + HgO]$ oder (Dimercuriammoniumchlorid): $NHg^2.Cl + H^2O$:

$$2(NH^2HgCl) + H^2O = NH^4Cl + (NH^2HgCl + HgO).$$

Die Verbindung $(NH^2HgCl + HgO)$ wird auch gebildet, wenn man den weißen Präzipitat mit Kali- oder Natronlauge (s. S. 1048), oder mit Kalk- oder Barytwasser in der Kälte behandelt, ebenso auch beim Kochen des weißen Präzipitats mit den entsprechenden kohlensauren Salzen. Durch lange anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird der weiße Präzipitat schließlich in Quecksilberoxyd übergeführt.

Erhitzt man das Mercuriammoniumchlorid vorsichtig in einer Retorte, die in ein Metallbad eingesenkt ist, bis gegen 360°, so entweicht Ammoniak und es sublimiert eine weiße, ohne Zersetzung flüchtige, schmelzbare Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak: $HgCl^2 + NH^3$ oder $(NH^3)^2HgCl^2 + HgCl^2$, d. h. eine Doppelverbindung von Mercuridiammoniumchlorid (schmelzbarem, weißem Präzipitat) mit Quecksilberchlorid. Als Rückstand verbleibt hierbei eine aus roten Kristallschuppen bestehende Verbindung von Dimercuriammoniumchlorid-Quecksilberchlorid: $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$, d. h. eine Doppelverbindung von Quecksilberchlorid

mit Chlorammonium: NH^4Cl, in welchem 4 At. Wasserstoff durch 2 At. des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind:

$$6(NH^2HgCl) = 3NH^3 + (HgCl^2 + NH^3) + [2(NHg^2Cl) + HgCl^2].$$

Über 360° zerfällt die Verbindung $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$ in Quecksilber, Stickstoff und Quecksilberchlorür:

$$[2(NHg^2Cl) + HgCl^2] = 2N + Hg + 2Hg^2Cl^2.$$

Wird der weiße Präzipitat (Mercuriammoniumchlorid) direkt bis zur schwachen Rotglut erhitzt, so zerfällt derselbe, ohne vorher zu schmelzen, im wesentlichen in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak:

$$6(NH^2HgCl) = 3Hg^2Cl^2 + 2N + 4NH^3.$$

Mischt man trockenen weißen Präzipitat (4 Mol.) mit Jod (3 At.) unter heftigem Reiben zusammen, so tritt zunächst keine Veränderung ein, läßt man die Masse alsdann ruhig stehen, so verpufft dieselbe nach kurzer Zeit, vermutlich infolge der Bildung und des Wiederzerfallens von Jodstickstoff. Mischt man Präzipitat und Jod in obigem Mengenverhältnis und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt die Zersetzung sofort unter stundenlangem Knistern. Als weitere Zersetzungsprodukte treten hierbei Stickstoff, Ammoniak, Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid auf. Bringt man dagegen Präzipitat und Jod unter Alkohol zusammen, so vollzieht sich die Zersetzung mit gefährlicher Heftigkeit. Man hüte sich somit, weißen Präzipitat etwa mit Jodtinktur zusammen zu bringen!

Mit ähnlicher Heftigkeit wirken gasförmiges Chlor und Brom auf den weißen Präzipitat ein.

Durch Jodkaliumlösung wird der weiße Präzipitat in Quecksilberjodid verwandelt, während gleichzeitig Ammoniak, Chlorkalium und Kaliumhydroxyd gebildet werden:

$$2(NH^2HgCl) + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ^2 + 2NH^3 + 2KCl + 2KOH.$$

Prüfung. Der weiße Präzipitat bilde eine weiße, amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen vollständig verflüchtige, ohne dabei zu schmelzen.

Beim Schütteln mit kaltem Wasser gebe das Präparat an dasselbe nichts ab; es verbleibe somit beim Verdunsten des wässerigen Auszuges kein, oder doch nur ein sehr geringer Rückstand: Chlorammonium, Quecksilberchlorid. In verdünnter Salpetersäure, ebenso in verdünnter (30 Proz.) Essigsäure, sei der weiße Präzipitat beim Erwärmen vollständig löslich.

Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$.

(In 100 Tln., N: 9,18, H: 1,97, Hg: 65,57, Cl: 23,28.)

Syn.: Quecksilberdiamidochlorid, schmelzbarer weißer Präzipitat.

Über das Geschichtliche s. unter Mercuriammoniumchlorid.

Wie bereits oben erwähnt, bildet sich das Mercuridiammoniumchlorid beim Erwärmen von Mercuriammoniumchlorid mit Chlorammoniumlösung. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man in ein kochendes, wässeriges Ge-

misch von Salmiak und Ammoniak so lange Quecksilberchloridlösung eintropft, als sich der dabei entstehende Niederschlag noch wieder löst, und alsdann die klare Lösung zur Kristallisation beiseite stellt. Fügt man zu dieser heißen, klaren Lösung weitere Mengen von Quecksilberchlorid, so scheidet sich Quecksilberchlorid-Ammoniak: $HgCl^2 . NH^3$, als weißer kristallinischer Niederschlag (s. S. 1050) ab.

Auch aus einer Lösung von 20 g gelben Quecksilberoxyds in einer siedenden Lösung von 100 g Salmiak in 350 g Wasser scheidet sich beim Erkalten ein kristallinischer Niederschlag aus, welcher in seiner Zusammensetzung annähernd der Formel $(NH^3)^2HgCl^2$ entspricht.

Das unter dem Namen „schmelzbarer, weißer Präzipitat“ zuweilen noch arzneilich angewendete Präparat ist kein einheitliches, konstant zusammengesetztes Produkt. Dasselbe enthält neben Mercuridiammoniumchlorid auch etwas Mercuriammoniumchlorid und zum Teil auch noch Zersetzungsprodukte beider Verbindungen.

Zur Darstellung eines derartigen schmelzbaren, weißen Präzipitats setze man zu der wässerigen Auflösung gleicher Gewichtsteile Chlorammonium und Quecksilberchlorid so lange eine Auflösung von Natriumcarbonat, als hierdurch noch eine Fällung hervorgerufen wird:

$$HgCl^2 + 2\,NH^4Cl + Na^2CO^3$$
$$= (NH^3)^2HgCl^2 + 2\,NaCl + CO^2 + H^2O.$$

Nach 24stündigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren werde der Niederschlag auf einem Filter oder einem Kolatorium gesammelt und so lange mit kleinen Mengen kalten, destillierten Wassers ausgewaschen, bis in dem Filtrat durch Silbernitratlösung kaum noch eine Trübung verursacht wird. Der gut abgetropfte und etwas abgepreßte Niederschlag ist schließlich im Dunkeln bei 30 bis 40° zu trocknen.

Infolge des langen Auswaschens, welches bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums und Chlornatriums erforderlich ist, erleidet der Niederschlag stets mehr oder minder eine Veränderung in seiner Zusammensetzung. Auch die Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wird, ebenso die Länge der Zeit, welche zwischen der Fällung und dem Abfiltrieren des Niederschlages liegt, sind von Einfluß auf die Zusammensetzung desselben.

Eigenschaften. Das reine Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, welches, wie bereits erwähnt, sich als 2 Mol. Chlorammonium: $(NH^4)^2Cl^2$, auffassen läßt, in denen 2 At. Wasserstoff durch 1 At. des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind, bildet kleine Rhombendodekaeder oder kristallinische Krusten, welche beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak zu einer dünnen, trüben Flüssigkeit schmelzen, die aus Salmiak, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür besteht.

Gegen Wasser und gegen Säuren zeigt das Mercuridiammoniumchlorid ein ähnliches Verhalten wie das Mercuriammoniumchlorid.

Der nach obiger Darstellungsmethode bereitete schmelzbare weiße Präzipitat bildet ein weißes oder gelbliches, schmelzbares Pulver.

Quecksilberbromür, *Hydrargyrum bromatum mite:* Hg^2Br^2, hat eine große Ähnlichkeit mit dem Calomel. Dasselbe wird, entsprechend dem Quecksilberchlorür, erhalten a) durch Sublimation eines innigen Gemenges von 30 Tln. Quecksilberbromid und 20 Tln. Quecksilber, oder b) durch Fällung von Mercuronitratlösung mit Bromkaliumlösung im Überschuß oder mit Bromwasser.

Das Quecksilberbromür bildet nach a) bereitet faserige Massen vom spezif. Gew. 7,3, nach b) dargestellt ein schweres weißes Pulver. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilberbromür, ohne zuvor zu schmelzen. In Wasser und in verdünnten Säuren ist dasselbe unlöslich.

Quecksilberbromid, *Hydrargyrum bibromatum corrosivum:* $HgBr^2$, wird erhalten durch Einwirkung von Brom auf wässerige Quecksilberoxydnitratlösung, durch Lösen von Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure oder durch Zusammenbringen von Quecksilber (10 Tln.), welches sich unter Wasser befindet, mit Brom (8 Tln.). Aus Alkohol kristallisiert das Quecksilberbromid in rhombischen Nadeln oder Prismen vom spezif. Gew. 5,92, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen. Bei 325° C schmilzt dasselbe und sublimiert ohne Zersetzung. Es löst sich in 94 Tln. Wasser von 9° C und in 4 und 5 Tln. von 100° C. Leichter ist es in Alkohol und Äther löslich. Mit den Bromiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle liefert es, ähnlich dem Quecksilberchlorid, gut kristallisierende Doppelsalze.

Quecksilberjodür: Hg^2J^2.

Molekulargewicht: 654 *(648,8 H = 1).*

(In 100 Tln., Hg: 61,16, J: 38,84.)

Syn.: *Hydrargyrum jodatum flavum, Mercurius jodatus flavus, Hydrargyrum subjodatum, Protojoduretum hydrargyri*, gelbes Jodquecksilber, Mercurojodid.

Geschichtliches. Das Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ist ebenso wie das Quecksilberjodid: HgJ^2, nach der Entdeckung des Jods (1811) durch die Untersuchungen von Colin, Soubeiran, Berthemot, Boullay u. a. bekannt geworden.

Das Quecksilberjodür entsteht, wenn man Jod oder Quecksilberjodid mit Quecksilber in entsprechenden Verhältnissen zusammenreibt, oder wenn man eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Jodkalium oder auch mit alkoholischer Jodlösung fällt. Auch bei der Einwirkung von Jodkaliumlösung auf Calomel wird Quecksilberjodür gebildet.

Darstellung. a) 40 Tle. gereinigten metallischen Quecksilbers werden in einem Porzellanmörser mit 2 bis 3 Tln. Alkohol befeuchtet und mit 25,5 Tln. Jod, welches allmählich in kleinen Portionen zuzusetzen ist, so lange innig verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind und das Gemisch eine gelbgrüne Farbe angenommen hat:

2 Hg	+	2 J	=	Hg^2J^2
Quecksilber		Jod		Quecksilberjodür.
(400)		(254)		(654)

Bei dem Zusammenbringen von Quecksilber mit Jod entsteht zunächst Quecksilberjodid, welches erst allmählich durch weiteres Verreiben mit Quecksilber in Quecksilberjodür verwandelt wird. Das auf diese Weise erzielte Quecksilberjodür besitzt infolge von beigemengtem, fein verteiltem Quecksilber anfänglich eine grüne Farbe. Erst durch anhaltendes Reiben des grünen Pulvers, schneller, wenn das Reiben schließlich bei mäßiger Wärme des Wasserbades, unter Abschluß des Lichts, zur Ausführung gelangt, geht das grüne Gemisch in nahezu rein gelbes Quecksilberjodür über. Da dem

Quecksilberjodür stets kleine Mengen von Quecksilberjodid beigemengt bleiben, so ist das fertige Präparat schließlich mit heißem Alkohol zu einem dünnen Brei anzureiben, letzterer auf einem Filter zu sammeln und noch so lange behufs Entfernung des Quecksilberjodids, mit erwärmtem Alkohol auszuwaschen, bis in dem Filtrat durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nur noch eine sehr schwache Färbung hervorgerufen wird. Hierauf ist das Präparat bei Abschluß des Lichts an einem mäßig warmen Orte zu trocknen. Da Quecksilber und Jod mit großer Heftigkeit aufeinander einwirken, so ist letzteres nur allmählich und in kleinen Quantitäten dem Quecksilber zuzusetzen und die Einwirkung durch Befeuchten der Masse mit Alkohol zu mäßigen.

40 Tle. Quecksilber liefern theoretisch 65,4 Tle. Quecksilberjodür:

$$\underset{(400)}{2\,Hg} : \underset{(654)}{Hg^2J^2} = 40 : x; \quad x = 65{,}4.$$

b) Ebenso wie durch Einwirkung von Quecksilber auf Jod läßt sich das Quecksilberjodür auch durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid und Quecksilber erhalten:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilberjodid}\\(454)}}{HgJ^2} + \underset{\substack{\text{Quecksilber}\\(200)}}{Hg} = \underset{\substack{\text{Quecksilberjodür}\\(654)}}{Hg^2J^2}$$

Zu diesem Behufe verreibe man in einem Mörser 23 Tle. Quecksilberjodid mit 10 Tln. gereinigten, metallischen Quecksilbers, unter Zusatz von wenig Alkohol, bis die Masse eine gleichmäßig gelbgrüne Farbe angenommen hat. Das so erzielte grünlich gefärbte Präparat ist, wie oben erörtert, durch mäßiges Erwärmen im Wasserbade in ein rein gelbes überzuführen und schließlich durch Ausziehen mit erwärmtem Alkohol von Quecksilberjodid zu befreien.

c) Eine Lösung von 5,5 Tln. Jodkalium in 55 Tln. Alkohol werde unter stetem Umrühren in einem dünnen Strahle in 80 Tle. oxydfreier Quecksilberoxydulnitratlösung [von 10 Proz. $Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O$] gegossen, der entstandene Niederschlag rasch abfiltriert, mit verdünntem Alkohol bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und schließlich unter Abschluß des Lichtes bei mäßiger Temperatur getrocknet:

$$\underset{\substack{\text{Quecksilberoxydulnitrat}\\(560)}}{[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]} + \underset{\substack{\text{Jodkalium}\\(332{,}2)}}{2\,KJ} = 2\,H^2O + \underset{(654)}{Hg^2J^2} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{2\,KNO^3}$$

Die Bereitungsweise des Quecksilberjodürs auf nassem Wege ist jedoch weniger empfehlenswert, als die unter a) und b) beschriebenen Darstellungsmethoden auf trockenem Wege, da sich dem auf nassem Wege erzielten Präparate leicht Quecksilberjodid und basisch salpetersaures Salz, zuweilen auch fein verteiltes Quecksilber, infolge einer durch das Jodkalium bewirkten Zersetzung des gebildeten Quecksilberjodürs in Quecksilber und Quecksilberjodid, beimengt.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet ein gelbes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver vom spezif. Gew. 7,6 bis 7,7. Durch eine kleine Beimengung von metallischem Quecksilber erhält das Quecksilberjodür eine gelbgrüne Farbe. Das Präparat der *Pharm. germ., Ed. II*, welches durch Zusammenreiben von 40 Tln. Quecksilber mit nur 25 Tln. Jod, anstatt mit 25,5 Tln. Jod, bereitet wird, besitzt eine grünlichgelbe Farbe infolge eines Gehalts an fein verteiltem Queck-



silber. In Wasser ist das Quecksilberjodür nahezu unlöslich. Alkohol und Äther lösen nichts davon auf.

Das Quecksilberjodür besitzt nur eine geringe Beständigkeit, da es mit Leichtigkeit in Quecksilber und Quecksilberjodid verwandelt wird. Da letztere Umwandlung auch durch die Einwirkung des Lichts bewirkt wird, so ist das Quecksilberjodür im Dunkeln aufzubewahren. Die gleiche Umwandlung bewirken Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure, welche das gebildete Jodid, bei Anwendung eines Überschusses, unter Abscheidung von Quecksilber lösen.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Quecksilberjodür nur wenig an. Starke heiße Salpetersäure führt es in Quecksilberjodid und Quecksilberoxydnitrat über, welche beim Erkalten als Doppelsalz: $HgJ^2 + Hg(NO^3)^2$, in weißen, glänzenden Blättchen kristallisieren.

Erhitzt man das Quecksilberjodür, so färbt es sich bei etwa 70° rot, eine Färbung, welche bei weiterem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. Bei 290° schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, aus der bei vorsichtigem Erhitzen durchsichtige, gelbe Kristalle von unzersetztem Quecksilberjodür, welche isomorph mit dem Quecksilberchlorür sind, sublimieren. Die Sublimation des Quecksilberjodürs beginnt schon bei etwa 120° C. Bei starker Erhitzung zerfällt das Quecksilberjodür in Quecksilber und Quecksilberjodürjodid: Hg^4J^6, welches in gelben Blättchen sublimiert. Das mäßig erwärmte Quecksilberjodür nimmt beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an.

Als gelbes kristallinisches Pulver resultiert auch das Quecksilberjodür, wenn man zu Quecksilberoxydulnitratlösung vorsichtig alkoholische Jodlösung fügt.

Ätzende und kohlensaure Alkalien wirken auf das Quecksilberjodür ähnlich wie auf das Quecksilberchlorür ein (s. dort). Bei der Behandlung mit kaltem, wässerigem Ammoniak verwandelt sich das Quecksilberjodür in ein stickstoffhaltiges, leicht Ammoniak abgebendes, schwarzes Pulver. Erwärmt man das Jodür mit Ammoniak, so findet eine Zerlegung in Quecksilber und Quecksilberjodid statt. Letzteres löst sich in dem überschüssigen, heißen Ammoniak auf und scheidet sich beim Erkalten als weißes, leicht zersetzbares Quecksilberjodid-Ammoniak, $HgJ^2 + NH^3$ bzw. $NH^3(HgJ).J$, ab.

Prüfung. Das Präparat sei von gelber oder doch nur grünlich-gelber Farbe (vgl. oben) und verflüchtige sich ohne Rückstand, wenn es in einem Schälchen erhitzt wird.

Mit der 20fachen Menge kalten Alkohols geschüttelt, liefere das Quecksilberjodür ein Filtrat, welches durch starkes Schwefelwasserstoffwasser kaum verändert wird: Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid: HgJ^2.

Molekulargewicht: 454 *(450,3 H = 1)*.

(In 100 Tln., Hg: 44,05, J: 55,95.)

Syn.: *Hydrargyrum bijodatum rubrum, Mercurius jodatus ruber, Deutojoduretum hydrargyri,* rotes Jodquecksilber, Mercurijodid.

Geschichtliches. Vgl. Quecksilberjodür S. 1053.

Vorkommen. Das Quecksilberjodid kommt im Mineralreich als Coccinit nur sehr selten vor.

Das Quecksilberjodid wird erhalten durch Lösen von Jod in heißer, wässeriger Quecksilberoxydnitratlösung und Erkaltenlassen der erzielten Lösung, durch direkte Einwirkung von 2 At. Jod auf 1 At. metallischen Quecksilbers, oder durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium.

Darstellung. a) 20 Tle. Quecksilber werden unter Befeuchten mit wenig Alkohol in einem Porzellanmörser allmählich mit 25,4 Tln. Jod so lange verrieben, bis die Masse eine vollständig gleichmäßig rote Farbe besitzt, und kein metallisches Quecksilber mehr wahrzunehmen ist. Da das auf diese Weise gewonnene Quecksilberjodid jedoch stets kleine Mengen von Quecksilberjodür enthält, so ist dasselbe durch Umkristallisation aus kochendem Alkohol zu reinigen, wobei letzteres ungelöst bleibt.

b) Eine Lösung von 5 Tln. Jodkalium in 15 Tln. Wasser werde unter Umrühren in eine erkaltete Lösung von 4 Tln. Quecksilberchlorid in 80 Tln. Wasser gegossen:

$HgCl^2$	+	2 KJ	=	HgJ^2	+	2 KCl
Quecksilberchlorid		Jodkalium		Quecksilberjodid		Chlorkalium
(271)		(332,2)		(454)		

Der anfänglich hierbei gebildete Niederschlag von gelbem Quecksilberjodid nimmt sehr bald die schön scharlachrote Farbe der gewöhnlichen, roten Modifikation des Quecksilberjodids (s. unten) an. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag abfiltriert und so lange mit kleinen Mengen destillierten Wassers ausgewaschen, bis im Filtrat durch Silberlösung nur noch eine sehr schwache Trübung verursacht wird. Hierauf werde der Niederschlag bei mäßiger Wärme getrocknet. 4 Tle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 6,7 Tle. Quecksilberjodid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(454)}{HgJ^2} = 4 : x; \quad x = 6,7.$$

Bei letzterer Darstellungsmethode des Quecksilberjodids, welche gewöhnlich zur Anwendung gelangt und auch von der *Pharm. germ., Ed. II,* vorgeschrieben wurde, muß sowohl ein Überschuß von Jodkalium, als auch ein Überschuß von Quecksilberchlorid vermieden werden, da beide lösend und verändernd auf das gebildete Quecksilberjodid einwirken (siehe unten).

Zur Erzielung einer sehr feinen Verteilung des Quecksilberjodids kann man die Lösungen des Quecksilberchlorids und Jodkaliums auch gleichzeitig in einem dünnen Strahle unter Umrühren in 100 Tle. kaltes Wasser eingießen.

Eigenschaften. Das nach a) dargestellte Quecksilberjodid bildet zerrieben ein schön scharlachrotes, kristallinisches Pulver, das nach b) bereitete ein heller scharlachrot gefärbtes, fein kristallinisches Pulver. Beide Präparate sind ohne Geruch und ohne Geschmack. In Wasser ist das Quecksilberjodid nahezu unlöslich (1 Liter Wasser von 17,5° C löst 0,0403 g HgJ^2), dagegen löst es sich in 130 Tln. kalten und in 20 Tln. kochenden Alkohols von 90 Proz. zu einer farblosen, neutral reagierenden Flüssigkeit auf. Auch in Äther, in Chloroform, in Benzol (0,4 : 1000), in Phenol, in Amylalkohol, in Aceton, in Schwefelkohlenstoff, in Essigsäure, in Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew., in Salzsäure, in Jodwasserstoffsäure, in vielen Ammoniumsalzen, in den Lösungen vieler Chlor- und Jodmetalle, sowie in Glycerin, in fetten Ölen (Mandel- und Olivenöl lösen es im Verhältnis von 4:1000, Ricinusöl von 2:100), in Schweinefett (4,5:1000) und in Vaseline (2,5 : 1000) ist das Quecksilberjodid, namentlich in der Wärme, löslich (Bourgoin, Mehn u. a.). Durch Zusatz von Jodkalium wird die Löslichkeit des Quecksilberjodids in den Fettsubstanzen wesentlich erhöht.

Aus der heiß gesättigten Lösung in absolutem Alkohol oder in Eisessig oder in Salpetersäure von 1,2 spezif. Gew. kristallisiert das Quecksilberjodid beim langsamen Erkalten in schön scharlachroten Quadratoktaedern vom spezif. Gew. 6,2.

Das Quecksilberjodid ist dimorph, indem es nicht nur in jenen roten Quadratoktaedern, sondern auch in gelben rhombischen Prismen kristallisiert. Letztere scheiden sich neben den roten Kristallen ab, wenn das Quecksilberjodid aus obigen Lösungsmitteln rasch auskristallisiert. Auch beim Fällen der alkoholischen Quecksilberjodidlösung mit Wasser, sowie bei der Darstellung des Quecksilberjodids nach b) entsteht zunächst die gelbe Modifikation des letzteren. Die gelben rhombischen Kristalle des Quecksilberjodids sind nur wenig beständig; nach einiger Zeit, schneller bei der Berührung mit einem Glasstabe, gehen sie in Aggregate von roten Quadratoktaedern über.

Erhitzt man das rote Quecksilberjodid, so geht es bei 150° plötzlich in die gelbe Modifikation über, welche alsdann bei 238° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Beim weiteren Abkühlen oder beim Erschüttern oder Ritzen geht die gelbe Masse plötzlich unter Entwickelung von Wärme wieder in die rote Modifikation über.

Auch beim Lösen des Quecksilberjodids in siedendem Alkohol usw. scheint ein Übergang der roten Modifikation desselben in die gelbe stattzufinden: Farblosigkeit der Lösung —.

Schon beim Schmelzen, schneller bei noch etwas höherer Temperatur, sublimiert das Quecksilberjodid ohne Zersetzung in gelben, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzerer oder längerer Zeit ebenfalls in Aggregate von roten Quadrat-

oktaedern übergehen. Das spezifische Gewicht des Quecksilberjodiddampfes ist als 15,6 bis 16,2 (Luft = 1) gefunden worden.

Während Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,2 in der Wärme nur sehr langsam zersetzend auf Quecksilberjodid einwirkt, führt siedende Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,3 dasselbe in die weiße Doppelverbindung $HgJ^2 + Hg(NO^3)^2$, Salpetersäure von 1,4 bis 1,5 spezif. Gew. in jodsaures Salz über.

Durch das zerstreute Tageslicht erleidet das Quecksilberjodid kaum eine Veränderung. Im direkten Sonnenlicht verändert es die Färbung.

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilberjodid in wässerigen Jodmetallen leicht löslich. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung von Doppelsalzen. Aus der heiß gesättigten Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium scheidet sich beim Erkalten zunächst reines Quecksilberjodid ab, bei weiterer Abkühlung oder beim Verdunsten der davon abgegossenen Flüssigkeit kristallisiert Kalium-Quecksilberjodid: $HgJ^2 + KJ + 1\frac{1}{2} H^2O$, in gelblichen Prismen aus. In absolutem Alkohol und in Äther ist das Kaliumquecksilberjodid ohne Zersetzung löslich, wogegen reines Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzend darauf einwirkt. Eine ähnliche Doppelverbindung: $HgJ^2 + NH^4J + 1\frac{1}{2} H^2O$, geht das Quecksilberjodid mit Jodammonium ein. Eine Lösung des Kaliumquecksilberjodids in überschüssigem Jodkalium findet als Reagens auf Alkaloide Verwendung (13,5 g $HgCl^2$, 50 g KJ, 100 g Wasser; die Lösung auf 1000 g verdünnt). Aus letzterer Lösung, welche die komplexen Ionen $HgJ^{3\prime}$, bzw. $HgJ^{4\prime\prime}$ enthält, scheidet Kalilauge kein Quecksilberoxyd aus (s. Nesslers Reagens S. 147).

Auch Quecksilberchlorid wirkt, wie bereits oben erwähnt, auf Quecksilberjodid lösend ein, und zwar ebenfalls unter Bildung einer Doppelverbindung. Trägt man in kochende, wässerige Quecksilberchloridlösung so lange Quecksilberjodid ein als es sich löst, so scheiden sich beim Erkalten weiße Blättchen von Quecksilberjodidchlorid (Quecksilberchlorojodid): $HgJ^2 + 2 HgCl^2$, ab.

Behandelt man das Quecksilberjodid mit kalter, verdünnter Kali- oder Natronlauge, so wird ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyjodid: $HgJ^2 + 3 HgO$, abgeschieden, während Quecksilberjodid-Jodkalium in Lösung geht.

Bringt man das Quecksilberjodid mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak zusammen, so färbt es sich zunächst weiß, indem Quecksilberjodid-Ammoniak: $HgJ^2 + NH^3$ oder $NH^3(HgJ) J$, gebildet wird. Allmählich löst sich jedoch die weiße Verbindung unter Zurücklassung eines rotbraunen Pulvers von Oxydimercuriammoniumjodid: $NH^2HgJ + HgO$ bzw. $NHg^2.J + H^2O$, auf. Die auf diese Weise erzielte ammoniakalische Lösung enthält Jodammonium und Quecksilberjodid-Ammoniak, welches beim Verdunsten derselben sich in weißen, leicht zersetzlichen Nadeln abscheidet.

Auf der Bildung der roten Verbindung $NH^2HgJ + HgO$ bzw. $NHg^2.J + H^2O$ beruht die Anwendung des Nesslerschen Reagens (vgl. S. 147).

Eine dem Nesslerschen Reagens ähnliche Lösung von ätzkalihaltigem Kaliumquecksilberjodid (1,8 g HgJ^2, 2,5 g KJ, 8 g KOH, Wasser qu. s. für 100 ccm) findet als Sachsesches Reagens zum Nachweise von Traubenzucker Verwendung, da schon eine geringe Menge des letzteren eine Abscheidung von metallischem Quecksilber veranlaßt. Milchzucker und Fruchtzucker wirken in gleicher Weise, ohne Einwirkung ist dagegen Rohrzucker.

Sowohl das Quecksilberjodür, als auch das Quecksilberjodid findet eine arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberjodids ergibt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und die vollständige Löslichkeit desselben in 20 Tln. kochenden Alkohols: Quecksilberjodür, Quecksilberoxyd und andere unlösliche Verbindungen. Letztere Lösung besitze nach dem Erkalten neutrale Reaktion und sei ungefärbt.

Mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, geschüttelt, liefere das Quecksilberjodid ein Filtrat, welches durch Zusatz von Silbernitratlösung nur sehr wenig getrübt und durch Schwefelwasserstoff nur sehr schwach gefärbt wird: Chlorkalium, Jodkalium, Quecksilberchlorid.

Außer den im vorstehenden beschriebenen beiden Jodverbindungen des Quecksilbers:

Hg^2J^2: Quecksilberjodür,
HgJ^2: Quecksilberjodid,

sind noch zwei weitere bekannt, nämlich:

Hg^2J^3 oder Hg^4J^6: Quecksilberjodürjodid,
und HgJ^6: Quecksilberhyperjodid oder Quecksilbersuperjodid.

Das Quecksilberjodürjodid: Hg^2J^3 oder $Hg^4J^6 = Hg^2J^2 + 2HgJ^2$, sublimiert, wie bereits oben erwähnt, bei dem raschen Erhitzen von Quecksilberjodür. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man Mercuronitratlösung durch wässerige Jodkaliumlösung oder durch Jodwasserstoffsäure fällt und den Niederschlag erst dann abfiltriert, wenn er rein gelb geworden ist (Boullay).

Das Quecksilberjodürjodid bildet ein gelbes, beim Erhitzen rot werdendes Pulver, welches in dunkelroten, beim Erkalten gelb werdenden Kristallen sublimiert.

Das Quecksilberhyperjodid oder Quecksilberperjodid: HgJ^6, entsteht als ein brauner, kristallinischer, leicht zersetzbarer Niederschlag, wenn man zu einer auf 50° erwärmten alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid (s. S. 559) kalte Quecksilberchloridlösung und dann Wasser zusetzt (Jörgensen).

Das Quecksilberfluorür: Hg^2F^2, welches durch Digestion des Quecksilberchlorürs mit Fluorsilber erhalten wird, bildet kleine, gelbe, nicht sublimierbare, in Wasser, unter teilweiser Zersetzung in Hg^2O und HF, lösliche Kristalle. Aus verdünnter Fluorwasserstoffsäure läßt sich das Quecksilberfluorür umkristallisieren (Finkener).

Das Quecksilberfluorid: $HgF^2 + 2H^2O$, entsteht als eine weiße, kristallinische Masse bei der Behandlung von Quecksilberoxyd mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. Durch Wasser wird das Quecksilberfluorid unter Bildung rotgelber, basischer Salze zersetzt. Bei 50° geht dasselbe in die rotgelbe Verbindung $HgF^2 + HgO$ über (Finkener).

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen:

$Hg^{2}O$: Quecksilberoxydul,
HgO: Quecksilberoxyd.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Quecksilbers sind bisher nicht bekannt.

Quecksilberoxydul: $Hg^{2}O$.

(In 100 Tln., Hg: 96,15, O: 3,85.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum*, Mercurooxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydul ist zuerst in reinem Zustande von Moscati durch Einwirkung von Ätznatron auf Calomel dargestellt und als *Mercurius cinereus s. praecipitatus s. solubilis Moscati* arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Das Quecksilberoxydul wird bereitet durch Anreiben von fein verteiltem Quecksilberchlorür (Calomel) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge (Eingießen von 100 Tln. *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati* in eine Lösung von 4 Tln. Kalihydrat in 50 Tln. Alkohol):

$$Hg^{2}Cl^{2} + 2KOH = Hg^{2}O + H^{2}O + 2KCl$$

Quecksilberchlorür (471) Kaliumhydroxyd (112,2) (416) Chlorkalium

$$[Hg^{2}(NO^{3})^{2} + 2H^{2}O] + 2KOH = Hg^{2}O + 2H^{2}O + 2KNO^{3}$$

Quecksilberoxydulnitrat (560) Kaliumhydroxyd (112,2) (416) Kaliumnitrat.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene schwarzbraune Masse ist auf einem Filter zu sammeln und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, unter Abschluß des Lichtes, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydul bildet ein geruch- und geschmackloses, braunschwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Das spezifische Gewicht des aus Calomel durch Einwirkung von Kalilauge bereiteten Präparates beträgt 10,69.

Das Quecksilberoxydul besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit, da es schon bei der Aufbewahrung, besonders am Lichte oder beim Erwärmen, ja sogar schon bei der Darstellung, zum Teil in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt. Eine gleiche Zersetzung bewirken verdünnte Säuren und die Lösungen verschiedener Salze, wie z. B. die des Jodkaliums, Chlorammoniums usw.

Prüfung. Das Quecksilberoxydul sei vollständig flüchtig, löse sich vollständig in verdünnter Salpetersäure und gebe nach dem Schütteln mit Wasser ein Filtrat, welches verdunstet keinen wägbaren Rückstand hinterläßt.

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Geschichtliches. Der sogenannte *Mercurius solubilis* ist von Hahnemann zuerst im Jahre 1786 dargestellt und in den Arzneischatz eingeführt worden. Die Zusammensetzung des Präparates wurde besonders durch die

Untersuchungen von **Bucholz**, **Pagenstecher**, **Buchner** und **Mitscherlich** festgestellt.

Unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* oder *Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni* fand, namentlich in früherer Zeit, ein dem Quecksilberoxydul in seinem Äußeren sehr ähnliches Präparat arzneiliche Anwendung. Dasselbe besteht jedoch nicht aus Quecksilberoxydul, sondern enthält als wesentlichen Bestandteil Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, dem je nach der Bereitungsweise kleinere oder größere Mengen von metallischem Quecksilber und von anderen Quecksilberverbindungen beigemengt sind. Behufs Gewinnung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* fällt man eine sehr verdünnte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, welche frei von Oxydsalz und möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure ist, unter Umrühren mit einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge verdünnter wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, bringt den entstandenen Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln.

Versetzt man die Quecksilberoxydulnitratlösung nur mit so viel Ammoniakflüssigkeit, daß das Gemisch nur noch schwach sauer reagiert, so besteht der hierdurch gebildete Niederschlag im wesentlichen aus Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, d. h. Ammoniumnitrat: NH^4NO^3, in dem 2 At. Wasserstoff durch den zweiwertigen Atomkomplex Hg^2 oder —Hg—Hg— ersetzt sind. Letztere Verbindung entsteht nach der Gleichung:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^4.OH = NH^2Hg^2NO^3 + NH^4.NO^3 + 2H^2O.$$

Läßt man den im wesentlichen aus Mercuroammoniumnitrat bestehenden Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus der derselbe sich abgeschieden hat, in Berührung, so wirkt das gleichzeitig gebildete Ammoniumnitrat zerlegend auf den Niederschlag ein, so daß das Mercuroammoniumnitrat teilweise in Mercuriammoniumnitrat: NH^2HgNO^3, und Quecksilber zerfällt:

$$NH^2Hg^2NO^3 = NH^2HgNO^3 + Hg.$$

Die Bildung letzterer Zersetzungsprodukte wird verzögert durch die Anwesenheit von verdünntem Alkohol, sie wird dagegen gefördert, wenn ein Überschuß von Ammoniakflüssigkeit bei der Darstellung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* zur Anwendung gelangt, oder wenn die Menge des Ammoniumnitrats durch die freie Salpetersäure der zur Darstellung verwendeten Quecksilberoxydulnitratlösung noch beträchtlich vermehrt wird.

Darstellung. 1 Tl. alkoholisches Ammoniak von 10 Proz. NH^3 (*Liquor Ammonii caustici spirituosus s. Dzondii*) werde mit 10 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. verdünnt und dieses Gemisch unter Umrühren so lange in frisch bereitete, 10 proz. Quecksilberoxydulnitratlösung (*Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*) eingetragen (15 bis 16 Tle.), bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Der entstandene schwarze Niederschlag werde nach dem Absetzen möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, nach dem Abfiltrieren einige Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen und schließlich zwischen Fließpapier, bei gewöhnlicher Temperatur, im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Bereitungsweise etwas mehr als 1 Tl.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben bereitete Präparat bildet ein schweres, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. In überschüssiger, verdünnter Essigsäure löst sich der *Mercurius solubilis Hahnemanni* unter Zurücklassung von etwas metallischem Quecksilber beim Erwärmen auf. Auf dieser Eigenschaft

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei V
hältnissen:

Hg^2O: Quecksilberoxydul,
HgO: Quecksilberoxyd.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Quecksilbers sind bisher ni
bekannt.

Quecksilberoxydul: Hg^2O.

(In 100 Tln., Hg: 96,15, O: 3,85.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, *Hydrargyrum oxydulatum nigru*
purum, Mercurooxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydul ist zuerst in reinem Z
stande von Moscati durch Einwirkung von Ätznatron auf Calomel d
gestellt und als *Mercurius cinereus s. praecipitatus s. solubilis Moscati* arz
lich angewendet worden.

Darstellung. Das Quecksilberoxydul wird bereitet durch Anreib
von fein verteiltem Quecksilberchlorür (Calomel) mit überschüssiger Ka
oder Natronlauge, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quec
silberoxydulsalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge (Eingießen v
100 Tln. *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati* in eine Lösung von 4 Tln. Ka
hydrat in 50 Tln. Alkohol):

Hg^2Cl^2	+	$2\,KOH$	=	Hg^2O	+	H^2O	+	$2\,KCl$
Quecksilberchlorür (471)		Kaliumhydroxyd (112,2)		(416)				Chlorkaliu

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]$	+	$2\,KOH$	=	Hg^2O	+	$2\,H^2O$	+	$2\,KNO^3$
Quecksilberoxydulnitrat (560)		Kaliumhydroxyd (112,2)		(416)				Kaliumnitr

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene schwarzbraune Ma
ist auf einem Filter zu sammeln und nach dem sorgfältigen Auswasch
mit Wasser, unter Abschluß des Lichtes, bei gewöhnlicher Temperatur
trocknen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydul bildet ein geruch- und g
schmackloses, braunschwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. I
spezifische Gewicht des aus Calomel durch Einwirkung von Kalilauge '
reiteten Präparates beträgt 10,69.

Das Quecksilberoxydul besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit,
es schon bei der Aufbewahrung, besonders am Lichte oder beim Erwärm
ja sogar schon bei der Darstellung, zum Teil in Quecksilber und Quecksilb
oxyd zerfällt. Eine gleiche Zersetzung bewirken verdünnte Säuren u
die Lösungen verschiedener Salze, wie z. B. die des Jodkaliums, Chl
ammoniums usw.

Prüfung. Das Quecksilberoxydul sei vollständig flüchtig, löse s
vollständig in verdünnter Salpetersäure und gebe nach dem Schütteln n
Wasser ein Filtrat, welches verdunstet keinen wägbaren Rückstand hinterlä

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Geschichtliches. Der sogenannte *Mercurius solubilis* ist von Hahn
mann zuerst im Jahre 1786 dargestellt und in den Arzneischatz eingefü
worden. Die Zusammensetzung des Präparates wurde besonders durch

Untersuchungen von Bucholz, Pagenstecher, Buchner und Mitscherlich festgestellt.

Unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* oder *Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni* fand, namentlich in früherer Zeit, ein dem Quecksilberoxydul in seinem Äußeren sehr ähnliches Präparat arzneiliche Anwendung. Dasselbe besteht jedoch nicht aus Quecksilberoxydul, sondern enthält als wesentlichen Bestandteil Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, dem je nach der Bereitungsweise kleinere oder größere Mengen von metallischem Quecksilber und von anderen Quecksilberverbindungen beigemengt sind. Behufs Gewinnung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* fällt man eine sehr verdünnte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, welche frei von Oxydsalz und möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure ist, unter Umrühren mit einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge verdünnter wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, bringt den entstandenen Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln.

Versetzt man die Quecksilberoxydulnitratlösung nur mit so viel Ammoniakflüssigkeit, daß das Gemisch nur noch schwach sauer reagiert, so besteht der hierdurch gebildete Niederschlag im wesentlichen aus Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, d. h. Ammoniumnitrat: NH^4NO^3, in dem 2 At. Wasserstoff durch den zweiwertigen Atomkomplex Hg^2 oder —Hg—Hg— ersetzt sind. Letztere Verbindung entsteht nach der Gleichung:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^4.OH = NH^2Hg^2NO^3 + NH^4.NO^3 + 2H^2O.$$

Läßt man den im wesentlichen aus Mercuroammoniumnitrat bestehenden Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus der derselbe sich abgeschieden hat, in Berührung, so wirkt das gleichzeitig gebildete Ammoniumnitrat zerlegend auf den Niederschlag ein, so daß das Mercuroammoniumnitrat teilweise in Mercuriammoniumnitrat: NH^2HgNO^3, und Quecksilber zerfällt:

$$NH^2Hg^2NO^3 = NH^2HgNO^3 + Hg.$$

Die Bildung letzterer Zersetzungsprodukte wird verzögert durch die Anwesenheit von verdünntem Alkohol, sie wird dagegen gefördert, wenn ein Überschuß von Ammoniakflüssigkeit bei der Darstellung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* zur Anwendung gelangt, oder wenn die Menge des Ammoniumnitrats durch die freie Salpetersäure der zur Darstellung verwendeten Quecksilberoxydulnitratlösung noch beträchtlich vermehrt wird.

Darstellung. 1 Tl. alkoholisches Ammoniak von 10 Proz. NH^3 (*Liquor Ammonii caustici spirituosus s. Dzondii*) werde mit 10 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. verdünnt und dieses Gemisch unter Umrühren so lange in frisch bereitete, 10 proz. Quecksilberoxydulnitratlösung (*Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*) eingetragen (15 bis 16 Tle.), bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Der entstandene schwarze Niederschlag werde nach dem Absetzen möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, nach dem Abfiltrieren einige Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen und schließlich zwischen Fließpapier, bei gewöhnlicher Temperatur, im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Bereitungsweise etwas mehr als 1 Tl.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben bereitete Präparat bildet ein schweres, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. In überschüssiger, verdünnter Essigsäure löst sich der *Mercurius solubilis Hahnemanni* unter Zurücklassung von etwas metallischem Quecksilber beim Erwärmen auf. Auf dieser Eigenschaft

basiert die Bezeichnung *Mercurius solubilis*. Aus der heißen essigsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße, nadelförmige Kristalle von Quecksilberoxydulacetat und von Mercuriammoniumnitrat aus.

An stark verdünnte, kalte Salzsäure gibt das frisch bereitete Präparat nur wenig ab. Kalte, unverdünnte offizinelle Salzsäure (von 25 Proz. HCl) verwandelt dasselbe in Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber grau gefärbt ist. Verdünnte Salpetersäure führt das Präparat beim gelinden Erwärmen zunächst in weißes, basisch-salpetersaures Salz über, welches sich in einem Überschuß von Salpetersäure auflöst.

Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entwickelt der *Mercurius solubilis Hahnemanni* Ammoniak. Beim Erhitzen in einem trockenen Reagenzglase entwickeln sich aus dem Präparate rote Dämpfe, gleichzeitig verflüchtigen sich Wasser, Quecksilber und etwas Basisch-Quecksilberoxydnitrat.

Durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit, namentlich unter Anwendung von Wärme, zerfällt das Präparat in Quecksilber, Quecksilberoxyd und in sich lösendes basisches Mercuriammoniumnitrat. Eine ähnliche Zersetzung bewirken in der Wärme die Lösungen von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat, ebenso die von Chlorammonium.

Da der *Mercurius solubilis Hahnemanni* im Lichte allmählich eine Zersetzung in Quecksilber und Basisch-Quecksilberoxydnitrat erleidet, so ist derselbe im Dunkeln aufzubewahren.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des *Mercurius solubilis Hahnemanni* ergibt sich außer durch vorstehend erörterte Eigenschaften noch durch die vollständige Flüchtigkeit desselben beim Erhitzen.

Der *Mercurius cinereus Saunderi* und der *Mercurius cinereus Blackii*, welche durch Fällung von Quecksilberoxydulnitratlösung mit Ammoniumcarbonatlösung bereitet werden, haben eine ähnliche Zusammensetzung, wie der *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

Aqua phagedaenica nigra.

Syn.: *Aqua mercurialis nigra, Liquor hydrargyri chlorati mitis cum calcaria usta, Aqua nigra*, schwarzes Quecksilberwasser, schwarzes Wasser.

Unter dem Namen *Aqua phagedaenica nigra* (von φαγέδαινα, das Geschwür) findet ein zum Gebrauch frisch zu bereitendes Gemisch arzneiliche Anwendung, dessen wesentliche Bestandteile Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür bilden.

Darstellung. 1 Tl. Quecksilberchlorür (Calomel) werde durch Anreiben in einem Mörser auf das innigste mit 60 Tln. guten Kalkwassers gemischt und die Flüssigkeit samt dem fein verteilten schwarzen, aus Quecksilberoxydul: Hg^2O, und unverändertem Calomel bestehenden Bodensatze dispensiert:

$$\underset{(471)}{Hg^2Cl^2} + \underset{(74,1)}{Ca(OH)^2} = \underset{(416)}{Hg^2O} + CaCl^2 + H^2O.$$

Da nach vorstehender Gleichung 471 Tle. Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, zur vollständigen Zersetzung 74,1 Tle. Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, bedürfen, so werden zur Umsetzung von 1 Tl. Quecksilberchlorür 0,157 Tle. Calciumhydroxyd erforderlich sein:

$$471 : 74,1 = 1 : x; \quad x = 0,157.$$

Wie S. 690 erörtert, enthalten 700 bis 800 Tle. guten Kalkwassers 1 Tl. Calciumhydroxyd, 0,157 Tle. $Ca(OH)^2$ werden somit in 109,9 bis 125,6 Tln. Kalkwasser enthalten sein. Da zur Darstellung von *Aqua phagedaenica nigra* nach obiger Vorschrift auf 1 Tl. Quecksilberchlorür nur 60 Tle. Kalkwasser

zur Anwendung gelangen sollen, so muß ein Teil des Calomels unverändert bleiben. Das *Aqua phagedaenica nigra* ist somit ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser.

Quecksilberoxyd: HgO.

Molekulargewicht: 216 *(214,38 H = 1).*

(In 100 Tln., Hg: 92,59, O: 7,41.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum*, Mercurioxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxyd wurde bereits im 8. Jahrh. von Geber durch sehr langes Erhitzen von metallischem Quecksilber bei Gegenwart von Luft bereitet. Das auf diese Weise gewonnene Präparat erhielt von den späteren Chemikern den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, da es scheinbar ohne Mitwirkung eines anderen Stoffes entstand.

Die Darstellung des Quecksilberoxyds aus Quecksilbernitrat lehrte Raimundus Lullus im 13. Jahrh. Das derartig bereitete Präparat wurde von ihm als *Mercurius praecipitatus ruber* bezeichnet.

Wie bereits erwähnt, bildet sich das Quecksilberoxyd, wenn metallisches Quecksilber bei Gegenwart von Luft lange Zeit auf eine seinem Siedepunkt nahe Temperatur erhitzt wird, eine Operation, welche man früher behufs Gewinnung des sogenannten *Mercurius praecipitatus ruber per se* in langhalsigen Kolben (sogenannten Phiolen) vornahm. Schneller wird das Quecksilberoxyd gewonnen durch Erhitzen von Quecksilberoxydnitrat, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Je nach der Bereitungsweise und der dadurch bedingten mehr oder minder feinen Verteilung unterscheidet man a) auf trockenem Wege gewonnenes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum*, und b) auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.*

a) Auf trockenem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum*, *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, rotes Quecksilberoxyd, roter Quecksilberpräzipitat, roter Präzipitat, rotes Mercurioxyd.

Darstellung. 10 Tle. metallischen Quecksilbers werden in einem Kolben mit 30 Tln. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) übergossen, und das Gemisch so lange im Wasserbade erwärmt, bis alles Quecksilber gelöst ist. Hierauf dampfe man die so erzielte klare Lösung von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydnitrat unter Umrühren im Sandbade zur vollständigen Trockne ein, zerreibe den Rückstand und bringe denselben in dünner Schicht in eine flache Porzellanschale. Letztere bedecke man mit einer anderen Porzellanschale oder mit einem Teller derartig, daß die konvexe Seite dieses Deckels sich etwa 1 cm weit über der trockenen Salzmasse befindet, und erhitze alsdann den Inhalt so lange, unter zeitweiligem Umrühren und Zerreiben, im Sandbade, bis beim Abheben des Deckels keine gelben Dämpfe mehr wahrzunehmen sind, vielmehr an dem Deckel sich ein geringer grauer Anflug von metallischem Quecksilber zeigt. Ist letztere

Erscheinung eingetreten, so kann man annehmen, daß die im wesentlichen aus Basisch-Quecksilberoxydnitrat bestehende trockene Salzmasse unter Entwickelung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff sich vollständig in Quecksilberoxyd verwandelt hat:

$$[Hg(NO^3)^2 + x\,HgO] = 2\,NO^2 + O + (x + 1)\,HgO$$

Basisch-Quecksilberoxydnitrat — Quecksilberoxyd.

Nach dem Erkalten ist das auf diese Weise gewonnene Quecksilberoxyd durch Zerreiben mit Wasser in einem unglasierten Porzellanmörser oder in einem Mörser von Achat oder Granit und darauf folgendes Schlämmen in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor oder Serpentin sind zu diesem Zwecke nicht anwendbar. Um Spuren von Salpetersäure aus dem derartig fein verteilten Präparat zu entfernen, ist es erforderlich, dasselbe unter öfterem Umrühren mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, noch einige Zeit bei 30 bis 40° C zu digerieren. Hierauf werde das Präparat auf einem Filter oder Kolatorium gesammelt, durch Auswaschen mit destilliertem Wasser von Natronlauge vollständig befreit und schließlich im Dunkeln bei mäßiger Wärme getrocknet.

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds im großen pflegt man das aus 10 Tln. Quecksilber in vorstehender Weise gewonnene trockene Basisch-Quecksilberoxydnitrat vor der Überführung in Quecksilberoxyd noch mit 10 Tln. metallischen Quecksilbers derartig innig zu verreiben, daß keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind. Die auf diese Weise gewonnene graue, pulverige Masse wird alsdann, wie oben erörtert, durch Erhitzen in Quecksilberoxyd übergeführt. Hierbei wird durch Einwirkung des fein verteilten Quecksilbers auf das Basisch-Quecksilberoxydnitrat zunächst Basisch-Quecksilberoxydulnitrat gebildet, welches schließlich bei weiterem Erhitzen unter Abgabe von Stickstoffdioxyd, in Quecksilberoxyd übergeht:

$$[Hg(NO^3)^2 + x\,HgO] + Hg = [Hg^2(NO^3)^2 + x\,HgO]$$

Basisch-Quecksilberoxydnitrat — Quecksilber — Basisch-Quecksilberoxydulnitrat

$$[Hg^2(NO^3)^2 + x\,HgO] = (x + 2)\,HgO + 2\,NO^2.$$

10 Tle. reinen Quecksilbers liefern der Theorie nach 10,8 Tle. Quecksilberoxyd:

$$\begin{matrix} Hg : HgO = 10 : x; \quad x = 10{,}8. \\ (200) \quad (216) \end{matrix}$$

In praxi wird die Ausbeute an Quecksilberoxyd nur wenig mehr betragen, als Quecksilber zur Anwendung gelangte.

Eigenschaften. Das in der vorstehenden Weise bereitete Quecksilberoxyd bildet, wenn die Darstellung desselben in größerem Maßstabe geschah, glänzende, rotgelbe, kristallinische Schuppen oder mehr oder minder zusammenhängende, kristallinische Massen, welche zerrieben ein glanzloses, rotgelbes Pulver liefern. Bei der Darstellung in kleinen Quantitäten resultiert das Quecksilberoxyd nur als ein glanzloses, rotgelbes, kristallinisches Pulver. Das durch Oxydation an der Luft bereitete Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus per se*) bildet nach Nordenskjöld bisweilen rhombische (nach Descloizeaux monokline) Kristalle. Das spezifische Gewicht des Quecksilberoxyds beträgt 11,1. Dasselbe ist geruchlos und besitzt einen widrig-metallischen Geschmack. Es wirkt äußerst giftig.

In Wasser ist das Quecksilberoxyd nur sehr wenig löslich (1 Liter Wasser löst nach K. Schick bei 25° 0,0515 g, bei 100° 0,395 g HgO),



jedoch genügt die davon gelöste kleine Menge, um dem damit geschüttelten oder gekochten Wasser einen metallischen Geschmack zu verleihen. Die wässerige Quecksilberoxydlösung enthält nur sehr wenig OH-Ionen, ein Beweis, daß in derselben Quecksilberhydroxyd: $Hg(OH)^2$, kaum vorhanden ist. Reines, alkalifreies Quecksilberoxyd erteilt dem damit geschüttelten Wasser keine alkalische Reaktion. In Alkohol ist das Quecksilberoxyd unlöslich. Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Quecksilberoxyd unter Bildung der entsprechenden Quecksilberoxydsalze gelöst.

Beim vorsichtigen Erhitzen nimmt das Quecksilberoxyd, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, zunächst eine rotviolette, allmählich dunkelviolett und schließlich fast schwarz werdende Färbung an, die jedoch beim Erkalten in die ursprüngliche rotgelbe Farbe wieder übergeht. Bei Temperaturen über 400° erleidet das Quecksilberoxyd eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, Produkte, die beim Abkühlen sich jedoch teilweise wieder vereinigen (vgl. S. 1018). Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Quecksilberoxyd allmählich eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Aus diesem Grunde muß das Präparat, um eine Schwärzung desselben zu verhüten, im Dunkeln aufbewahrt werden. In ähnlicher Weise wie das Licht wirken auch organische Substanzen, z. B. Fett, Gummi, Milchzucker, Traubenzucker, Pflanzenpulver, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich zersetzend auf Quecksilberoxyd ein, wenn dieselben innig mit demselben verrieben werden und alsdann längere Zeit damit in Berührung bleiben. Schneller als bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich diese Zersetzung in der Wärme. An leicht oxydierbare Stoffe gibt das Quecksilberoxyd, in letzterem Falle sogar mit großer Heftigkeit, den Sauerstoff ab. So verpuffen z. B. Kohle und Schwefel mit Lebhaftigkeit, wenn sie gemischt mit Quecksilberoxyd erhitzt werden. Mit Phosphor findet das Verpuffen sogar schon beim Daraufschlagen statt.

Wässerige phosphorige Säure und wässerige schweflige Säure werden, namentlich in der Wärme, durch Quecksilberoxyd, unter Abscheidung von Quecksilber, in Phosphorsäure, bezüglich in Schwefelsäure übergeführt.

Auch auf eine größere Anzahl von Halogenverbindungen wirkt das Quecksilberoxyd verändernd ein, indem es ähnlich einer starken Base denselben die Halogenatome ganz oder teilweise entzieht und so jene Verbindungen in Hydroxyde überführt. Bringt man daher eine konzentrierte wässerige Lösung von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium mit Quecksilberoxyd zusammen, so macht sich schon in der Kälte eine Einwirkung durch die eintretende alkalische Reaktion des Gemenges bemerkbar. Die hierbei sich vollziehende Umsetzung in Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxyd einerseits und Quecksilberchlorid andererseits wird durch Wärme wesentlich gefördert, z. B.:

$$2\,KCl + HgO + H^2O = 2\,KOH + HgCl^2.$$

Das nach vorstehender Gleichung gebildete Quecksilberchlorid vereinigt sich hierbei zum Teil mit unverändertem Quecksilberoxyd zu Quecksilberoxychlorid.

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle werden durch Quecksilberoxyd nicht verändert, dagegen werden aus den Chlorverbindungen des Magnesiums, des Zinks, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Kupfers die Metalle vollständig oder teilweise in Gestalt der entsprechenden Hydroxylverbindungen abgeschieden.

Ähnlich wie die Chlorverbindungen wirken auch die Brom- und Jodverbindungen auf Quecksilberoxyd ein. In überschüssiger Jodkaliumlösung ist infolgedessen das Quecksilberoxyd vollständig löslich, indem zunächst, entsprechend obiger Gleichung, Kaliumhydroxyd und Quecksilberjodid gebildet werden, und letzteres alsdann als Kaliumquecksilberjodid in Lösung geht.

Über die weiteren Eigenschaften des Quecksilberoxyds, namentlich über die Unterscheidungsmerkmale zwischen dem auf trockenem und auf nassem Wege bereiteten s. unter *Hydrargyrum oxydatum flavum.*

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauch bestimmte Quecksilberoxyd bildet ein äußerst feines, rotgelbes Pulver. Die Reinheit desselben ergibt sich durch folgendes Verhalten:

Flüchtigkeit. Erhitzt man etwa 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxyds in einem trockenen Reagenzglase, so verflüchtige sich dasselbe vollständig, ohne daß dabei eine Entwickelung roter, sauer reagierender Dämpfe stattfindet: Basisch-salpetersaures Salz.

Salpetersäure. Auf einen Gehalt an Salpetersäure prüft man schärfer in folgender Weise: Etwa 1 g des zu prüfenden Präparates schüttle man in einem Reagierglase mit 2 ccm destillierten Wassers an, füge alsdann das gleiche Volum konzentrierter, reiner Schwefelsäure zu und überschichte die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung. Es mache sich, selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone an der Berührungsfläche bemerkbar.

Löslichkeit. 1 Tl. des zu prüfenden Quecksilberoxyds löse sich in 6 Tln. reiner, verdünnter, offizineller Salpetersäure (1 : 1) vollständig klar auf: fremde, unlösliche Beimengungen. Die derartig erzielte Lösung werde durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisierend getrübt: Chlorverbindungen.

Auch in 5 Tln. reiner, verdünnter, offizineller Salzsäure (1 : 1) löse sich das Quecksilberoxyd vollkommen klar auf. Eine weißliche Trübung würde auf einen Gehalt an Quecksilberoxydul, ein allmählich sich bildender grauer Bodensatz auf einen Gehalt an metallischem Quecksilber hinweisen.

Reaktion. Das mit dem zu prüfenden Quecksilberoxyd geschüttelte Wasser zeige keine oder doch nur eine sehr schwache alkalische Reaktion. Das Filtrat hinterlasse beim Verdunsten keinen, oder doch nur einen äußerst geringen Rückstand.

Gefälltes Quecksilberoxyd. Bei 15 Minuten langem gelindem Erwärmen des auf trockenem Wege bereiteten Quecksilberoxyds mit Oxalsäurelösung (1 : 10) erleide ersteres keine merkliche Farbenveränderung (auf 1 Tl. HgO sind 10 Tle. Oxalsäurelösung anzuwenden). Zum Vergleich der Färbung erwärme man 1 Tl. HgO mit 10 Tln. reinen Wassers. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Quecksilberoxyd, welches auf nassem Wege bereitet ist, würde sich infolge der Bildung von weißem Quecksilberoxydoxalat durch Hellerwerden der Farbe zu erkennen geben (vgl. *Hydrargyrum oxydatum flavum*). Die *Pharmacop. germ., Ed. IV*, läßt die Oxalsäurelösung 15 Minuten lang, unter wiederholtem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur auf das Quecksilberoxyd einwirken.



Das rote Quecksilberoxyd findet außer zu arzneilichen Zwecken zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate, sowie bisweilen auch als Oxydationsmittel Verwendung.

b) Auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, Hydrargyrum oxydatum flavum, Mercurius praecipitatus flavus,* gelbes oder gefälltes Quecksilberoxyd, gelber Quecksilberpräzipitat, gelber Präzipitat, gelbes Mercurioxyd.

Darstellung. Eine filtrierte Lösung von 10 Tln. Quecksilberchlorid in 200 Tln. lauwarmen, destillierten Wassers werde unter Umrühren in eine mäßig warme Mischung von 25 Tln. Natronlauge (vom spezif. Gew. 1,168 bis 1,172 = 15 Proz. NaOH) und 60 Tln. destillierten Wassers gegossen und die Mischung noch einige Zeit, unter öfterem Umrühren, bei 30 bis 40° digeriert:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid (271)}}{HgCl^2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd (80)}}{2\,NaOH} = \underset{(216)}{HgO} + H^2O + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl}$$

Nach dem Absetzen werde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Abgießen getrennt, letzterer durch wiederholtes Anrühren mit lauwarmem, destilliertem Wasser von Chlornatrium möglichst befreit, schließlich auf einem Filter gesammelt und noch so lange ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat durch Silbernitratlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Hierauf werde der Niederschlag zwischen Fließpapier im Dunkeln bei einer 20 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

10 Tle. Quecksilberchlorid liefern der Theorie nach 7,97 Tle. Quecksilberoxyd:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(216)}{HgO} = 10 : x; \quad x = 7{,}97.$$

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds durch Fällung ist es erforderlich, die Quecksilberchloridlösung in die im Überschuß vorhandene Natronlauge zu gießen (nicht umgekehrt), da anderenfalls schwer lösliches Quecksilberoxychlorid gebildet wird. Da auch bei der regelrechten, im vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise die Bildung von Quecksilberoxychloriden nicht ganz ausgeschlossen ist, so ist es notwendig, die Mischung, welche überschüssiges Natriumhydroxyd enthalten muß, noch einige Zeit unter Umrühren gelinde zu erwärmen und erst dann den Niederschlag auszuwaschen.

Soll das gelbe Quecksilberoxyd für Augensalben in besonders feiner Verteilung erhalten werden, so stelle man dasselbe nach obigen Angaben, ohne Anwendung von Wärme, aus 10 Tln. Quecksilberchlorid dar, wasche den Niederschlag sorgfältig aus und sammle ihn schließlich auf einem Saugfilter. Das durch Absaugen möglichst von Wasser befreite Quecksilberoxyd (in praxi 7,5 g) werde dann direkt mit der neunfachen Menge Paraffinsalbe gemischt.

Eigenschaften. Das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd bildet ein amorphes [1]), gelbes, zartes Pulver, welches die gleiche

[1]) Nach E. P. Schoch ist das gelbe Quecksilberoxyd, auch bei kalter Fällung, mikrokristallinisch, indem es bei 1000- bis 1200facher Vergrößerung in Form

Zusammensetzung wie das auf trockenem Wege bereitete rotgelbe, kristallinische Präparat und auch die im vorstehenden erörterten Eigenschaften des letzteren besitzt. Es unterscheidet sich das gefällte, gelbe Quecksilberoxyd von dem auf trockenem Wege bereiteten rotgelben Quecksilberoxyd durch die äußerst feine Verteilung und die dadurch bedingte leichtere Zersetzbarkeit und Reaktionsfähigkeit. Nach Ostwald wird diese Verschiedenheit in dem Verhalten nur durch die verschiedene Korngröße, bzw. die verschiedenartige Mitwirkung der Oberflächenenergie, dagegen nicht durch Polymorphie, bedingt. Die Wirkung des gelben Quecksilberoxyds auf den Organismus ist eine ungleich heftigere, als die des roten Quecksilberoxyds, so daß es letzterem zu arzneilichen Zwecken nicht substituiert werden darf.

Am Lichte erleidet das gelbe Quecksilberoxyd eine ungleich raschere und stärkere Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, als dies bei dem roten Quecksilberoxyd der Fall ist.

Wässerige Oxalsäurelösung führt das gelbe Quecksilberoxyd, wenn es in der Kälte damit geschüttelt wird, allmählich in weißes Quecksilberoxydoxalat über, wogegen das rote Quecksilberoxyd damit gelinde erwärmt werden kann, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden Oxyden zu weißem, ameisensaurem Quecksilberoxyd, welches in der Wärme, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure, zerlegt wird.

Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so geht es in schwarzes Quecksilberoxychlorid über, während das rote Quecksilberoxyd hierbei seine Farbe nicht verändert, sondern erst bei längerem Kochen geschwärzt wird.

Chlorgas wirkt auf das gelbe Quecksilberoxyd heftig ein, unter Bildung von Quecksilberoxychlorid und Unterchlorigsäureanhydrid (s. S. 260), dagegen wird das rote Quecksilberoxyd von Chlorgas in der Kälte nur wenig verändert. Bei Gegenwart von Wasser wird gelbes und rotes Quecksilberoxyd in gleicher Weise von Chlor angegriffen, indem Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure gebildet werden (s. S. 260). In ähnlicher Weise verhält sich auch Bromwasser (s. S. 275). Wird Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser geschüttelt oder in einem geschlossenen Gefäße im Wasserbade erwärmt, so wird im wesentlichen Quecksilberjodid und Quecksilberjodat: $Hg(JO^3)^2$, gebildet. Gleichzeitig scheinen jedoch auch hier kleine Mengen einer sauerstoffärmeren Verbindung des Jods (unterjodige Säure: HJO?) gebildet zu werden, wenigstens besitzt das farblose Filtrat von dem entstandenen Queck-

---

von quadratischen Tafeln erscheint. Das auf trockenem Wege bereitete rote Quecksilberoxyd bildet prismatische, dem rhombischen, bzw. monoklinen Kristallsystem (siehe S. 1064) angehörende Kristalle. Wird obige Mischung aus Quecksilberchloridlösung und verdünnter Natronlauge eine Stunde lang gekocht, so geht die quadratische Form des Quecksilberoxyds in die prismatische über. Das gleiche ist der Fall auch beim Erhitzen des trockenen gelben Quecksilberoxyds auf 250 bis 300°. Die durch Umwandlung der quadratischen Kristalle entstandenen prismatischen Kristalle sind identisch mit denen des roten Quecksilberoxyds, obschon ihre Farbe, infolge der feinen Verteilung, wesentlich heller ist.



silberjodid und -jodat schwach bleichende Eigenschaften und wird durch verdünnte Salzsäure unter Jodausscheidung, durch Bromkaliumlösung unter Bromausscheidung zersetzt.

Wässerige Jodsäure wirkt in der Wärme nur auf das gelbe Quecksilberoxyd unter Bildung von weißem, jodsaurem Quecksilberoxyd ein, rotes Quecksilberoxyd wird davon nicht verändert. Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd gelinde mit kohlensäurefreiem, wässerigem Ammoniak, so geht es schnell in ein hellgelbes Pulver von Dimercuriammoniumhydroxyd: $NHg^2 . OH + 2H^2O$, über, d. h. Ammoniumhydroxyd: $NH^4 . OH$, in welchem 4 At. Wasserstoff durch 2 At. des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind. Letztere Verbindung stellt sich dem Oxydimercuriammoniumjodid: $NHg^2 . J + H^2O$ (s. S. 1058), zur Seite. Das rote Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam verändert. Wird das Dimercuriammoniumhydroxyd in einem trockenen Ammoniakstrome auf 100° erhitzt, so verliert dasselbe Wasser und geht in dunkelbraunes, explosives Dimercuriammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}NHg^2\\NHg^2\end{matrix}\right\}O$, über, d. h. Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}O$, in welchem 4 At. Wasserstoff je einer Ammoniumgruppe: NH^4, durch 2 At. des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind.

Von den konzentrierten, wässerigen Lösungen des Chlorammoniums, des kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Ammoniums wird das gelbe Quecksilberoxyd leicht aufgenommen, indem Salze des Dimercuriammoniumoxyds: $(NHg^2)^2O$, oder Doppelsalze des letzteren mit den entsprechenden Quecksilbersalzen gebildet werden. Das rote Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen ungleich weniger angegriffen, als das gelbe Quecksilberoxyd.

Prüfung. Die Reinheit des gelben Quecksilberoxyds gibt sich durch die vorstehenden Merkmale und durch die unter *Hydrargyrum oxydatum rubrum* angegebenen Prüfungsmethoden zu erkennen.

Aqua phagedaenica lutea.

Syn.: *Aqua mercurialis lutea, Liquor hydrargyri bichlorati corrosivi cum calcaria usta*, phagedänisches Wasser, Altschadenwasser.

Unter obigen Namen ist ein zum Gebrauch frisch zu bereitendes Gemisch aus gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd und chlorcalciumhaltigem, verdünntem Kalkwasser im arzneilichen Gebrauch.

Darstellung. 1 Tl. sehr fein gepulverten Quecksilberchlorids werde in einem Mörser, unter allmählichem Zusatz, mit 300 Tln. Kalkwasser verrieben:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} + \underset{(74,1)}{Ca(OH)^2} = HgO + CaCl^2 + H^2O.$$

Nach vorstehender Gleichung bedürfen 271 Tle. Quecksilberchlorid: $HgCl^2$, zur vollständigen Zersetzung 74,1 Tle. Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, 1 Tl. Quecksilberchlorid wird also hierzu 0,273 Tl. Calciumhydroxyd erfordern:

$$271 : 74,1 = 1 : x; \quad x = 0,273.$$

Wie S. 690 erörtert, enthalten 700 bis 800 Tle. guten Kalkwassers 1 Tl. Calciumhydroxyd, 0,273 Tle. des letzteren werden somit in 191,1 bis 218,4 Tln. Kalkwassers enthalten sein, so daß nach obiger Vorschrift ein beträchtlicher Überschuß an Kalkwasser zur Anwendung gelangt.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des gefällten Quecksilberoxyds am Licht werde das *Aqua phagedaenica lutea* zur Dispensation frisch bereitet.

Fügt man zu überschüssiger, gesättigter Quecksilberchloridlösung tropfenweise Kalkwasser, so entsteht zunächst eine bräunliche Trübung von Quecksilberoxychlorid, welche beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet, infolge der Bildung einer löslichen Doppelverbindung von Quecksilberoxychlorid und Quecksilberchlorid. Bei weiterem Zusatz von Kalkwasser wird alsdann braunrotes, sich nicht mehr auflösendes Oxychlorid gebildet, welches schließlich durch überschüssiges Kalkwasser in gelbes Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim Anreiben von trockenem Quecksilberchlorid mit Kalkwasser.

Verbindungen des Quecksilbers mit Oxysäuren.

1. Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze leiten sich von den betreffenden Oxysäuren in der Weise ab, daß in den letzteren je 2 At. Wasserstoff durch 2 At. des zweiwertigen Quecksilbers, welche durch je eine Affinität zu dem zweiwertigen Mercuroatomkomplex Hg^2 oder —Hg—Hg— vereinigt sind, ersetzt werden. In konzentrierten Lösungen enthalten die Mercurosalze farblose, zweiwertige Mercurodoppelionen Hg—Hg$^{\cdot\cdot}$, in sehr verdünnten einwertige Mercuroionen Hg$^{\cdot}$. Die Mercurosalze der Oxysäuren werden durch Wasser leicht hydrolytisch in freie Säure und in basische Salze gespalten; dieselben zeigen daher stark saure Reaktion.

Quecksilberoxydulchlorat, Mercurochlorat: $Hg^2(ClO^3)^2$, bildet rhombische, durchsichtige Kristalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Auf 250° C erhitzt, zerfällt das Mercurochlorat in Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd und Sauerstoff. Darstellbar durch Verdunsten einer Lösung von frisch gefälltem Hg^2O in wässeriger Chlorsäure über Schwefelsäure.

Quecksilberoxydulbromat: $Hg^2(BrO^3)^2$, und Quecksilberoxyduljodat: $Hg^2(JO^3)^2$, können entsprechend dem Chlorat bereitet werden.

Quecksilberoxydulsulfit ist nicht sicher bekannt. Beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in überschüssiger, wässeriger schwefliger Säure oder beim Einleiten von SO^2 in Wasser, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendiert ist, resultiert ein weißes, leicht zersetzliches Pulver, dem die Formel $3\,Hg^2O\,.\,4\,SO^2$ zukommen soll.

Quecksilberoxydulsulfat, **Mercurosulfat**: ***Hydrargyrum sulphuricum oxydulatum***: Hg^2SO^4, bildet sich beim Erwärmen von konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigem, metallischem Quecksilber, oder durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in verdünnter Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze. Das Quecksilberoxydulsulfat bildet ein weißes, schweres Kristallmehl, oder kleine, farblose Prismen. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich (1 : 500), dagegen löst es sich leicht in heißer, konzentrierter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten zum Teil wieder kristallinisch aus, ein anderer Teil desselben kann durch Wasser gefällt werden. Am Licht nimmt das Mercurosulfat leicht eine graue Farbe an, indem es in Quecksilber und Mercurisulfat zerfällt.



Für elektrolytische Zwecke wird das Mercurosulfat durch Lösen von Quecksilber in rauchender, stark anhydridhaltiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Ist das Quecksilber gelöst, so wird die gebildete schweflige Säure durch gelindes Erwärmen verjagt, das Reaktionsprodukt mit Wasser zusammengebracht, das ausgeschiedene Mercurosulfat abgesogen und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Durch viel Wasser erleidet das Mercurosulfat eine Zersetzung in Schwefelsäure und Basisch-Mercurosulfat.

Beim Erhitzen schmilzt das Quecksilberoxydulsulfat ohne Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen sublimiert es größtenteils ohne Zersetzung.

Quecksilberoxydulnitrat: $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 560 *(555,9 H = 1)*.

(In 100 Tln., Hg: 71,43, N: 5,0, O: 17,14, H^2O: 6,43 oder Hg^2O: 74,28, N^2O^5: 19,29, H^2O: 6,43.)

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, *Hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilberoxydul, Mercuronitrat.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydulnitrat ist gemengt mit Quecksilberoxydnitrat bereits von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. dargestellt und als *Vitriolum mercurii* arzneilich angewendet worden. Die Verschiedenheit des Quecksilberoxydulnitrats von dem Quecksilberoxydnitrat lehrte zuerst Bergmann im Jahre 1775 kennen.

Das Quecksilberoxydulnitrat bildet sich bei der Einwirkung kalter, verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges, metallisches Quecksilber, wogegen konzentrierte Salpetersäure, namentlich beim Erwärmen, die Bildung von Quecksilberoxydnitrat veranlaßt.

Darstellung. 1 Tl. metallischen Quecksilbers wird in einer Porzellanschale mit 1,5 Tln. reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) übergossen und alsdann das Gemenge, vor Staub geschützt, einige Tage an einem kühlen Ort beiseite gestellt:

$$6Hg + 8HNO^3 + 2H^2O = 3[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] + 2NO$$

Quecksilber (1200) — Salpetersäure (504 = 2016 v. 25 Proz.) — Quecksilberoxydulnitrat (1680) — Stickoxyd.

Das nach obiger Vorschrift im Überschuß vorhandene Quecksilber löst sich allmählich zum Teil auf, unter Entwickelung von Stickoxyd, welches sich an der Luft in rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd verwandelt. Das infolgedessen gebildete Quecksilberoxydulnitrat scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche des Quecksilbers in Kristallen aus. Sobald sich die Menge derselben nicht mehr vermehrt, erwärmt man die Mischung gelinde, bis sich die ausgeschiedenen Kristalle wieder gelöst haben, filtriert die saure Lösung durch Asbest von dem ungelösten Quecksilber ab und stellt dieselbe 24 Stunden an einem kühlen Ort beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen, zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Sollten die erzielten Kristalle noch nicht farblos sein, so löse man dieselben nach dem Zerreiben in der gleichen Gewichtsmenge warmen Wassers, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, und stelle die filtrierte Lösung abermals zur Kristallisation beiseite.

Die in dem einen oder anderen Falle erzielten Mutterlaugen sin dann mit so viel konzentrierter Salpetersäure zu versetzen, daß die annähernd 25 Proz. HNO^3 wieder enthalten, und alsdann von neue ·überschüssigem Quecksilber in obiger Weise in Reaktion zu versetzen.

Auch lassen sich diese Mutterlaugen zur Dartellung von Queck oxyd (s. S. 1063), oder, nach der Verdünnung mit Wasser, zur Bereitun gefälltem Calomel (s. S. 1033), oder zur Reinigung von metallischem Q silber (s. S. 1017) verwenden.

Das rückständige Quecksilber kann nach dem sorgfältigen Auswa mit destilliertem Wasser und Trocknen als reines Quecksilber weitere wendung finden.

Nach vorstehender Gleichung liefern 12 Tle. gelösten Queck 16,8 Tle. kristallisierten Mercuronitrats. In praxi ist die Ausbeute geringere.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydulnitrat kristallisiert wöhnlich in farblosen, schwach nach Salpetersäure riechenden T oder Säulen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten: $Hg^2(N$ $+ 2H^2O$. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich das Quecksi oxydulnitrat bei der Darstellung auch wasserfrei, sowie auch 4, 6 und 8 Mol. Kristallwasser aus. An trockener Luft, sch über Schwefelsäure, verliert das Salz sein Kristallwasser. Er schmilzt das Quecksilberoxydulnitrat bei 70° unter teilweiser setzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd Stickstoffdioxyd:

$$Hg^2(NO^3)^2 = 2HgO + 2NO^2.$$

In ungefähr gleich viel warmen Wassers löst sich das Quecksi oxydulnitrat klar auf zu einer Flüssigkeit von saurer Reaktion von ätzend metallischem Geschmack. Leichter noch erfolgt die Lö des Salzes auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Durch Wasser erleidet das Quecksilberoxydulnitrat eine teilweise Zersetz indem sich, unter Abspaltung von Salpetersäure, schwer lösliches, gelbes, basisch-salpetersaures Salz von wechselnder Zusammenset bildet, z. B.:

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^2O = Hg^2\begin{cases} NO^3 \\ OH \end{cases} + HNO^3.$$

Die hierbei abgespaltene Salpetersäure erhält einen Teil Salzes unzersetzt in Lösung. Außer obigem Basisch-Quecksilberoxy nitrat sind noch eine ganze Reihe basischer Mercuronitrate bek welche zum Teil gut kristallisieren. Die größere oder geringere l zität letzterer Verbindungen hängt ab von der Menge und von Temperatur des Wassers, welches auf das neutrale Mercuronitrat wirkt. Werden die basischen Mercuronitrate mit Wasser gekocht erleiden sie eine weitere Zersetzung in Quecksilberoxyd und Basi Mercurinitrat. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich kleine Me von Mercuronitrat (E. Rupp).

Chlor, Brom und Jod (in alkoholischer Lösung) scheiden wässeriger Mercuronitratlösung zunächst Quecksilberchlorür, -bro

d -jodür ab, im Überschuß angewendet, entsteht Quecksilberchlorid, ·omid und -jodid.

Mit den Nitraten der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle :bindet sich das Mercuronitrat zu kristallisierbaren Doppelsalzen. ›er das Verhalten des Mercuronitrats gegen Kalilauge s. S. 1060, gegen ımoniak S. 1061.

Die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats in verdünnter Salpeter- ıre färbt die Haut rot; allmählich gehen jedoch die roten Flecke, in- ge der Reduktion des Quecksilbernitrats zu Metall, in Schwarz über. gleicher Weise wie die Haut werden auch alle Eiweißstoffe durch ecksilberoxydulnitratlösung gerötet, so daß man sich einer derartigen sung zur Erkennung der letzteren bedienen kann. Zu diesem Zweck det eine oxydhaltige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat unter dem men „Millonsches Reagens“ Verwendung.

Die Darstellung des Millonschen Reagens geschieht durch Lösen von 'l. metallischen Quecksilbers unter Abkühlen in 1 Tl. kalter, rauchender petersäure oder in 1 Tl. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 (zuletzt unter ßiger Erwärmung) und Verdünnen der auf die eine oder andere Weise altenen Lösung mit 2 Tln. destillierten Wassers. Nach dem Absetzen ·de schließlich die klare Flüssigkeit von dem etwa abgeschiedenen kri- linischen Niederschlage klar abgegossen.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberoxydulnitrats ergibt sich zu- hst durch die vollständige Farblosigkeit der Kristalle — ein größerer ıalt an basischem Salze zeigt sich häufig schon durch eine Gelbfärbung selben an — und die vollständige Löslichkeit derselben in gleich viel ·men Wassers, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Die An- ›enheit von basisch-salpetersaurem Salz würde sich in letzterem Falle ch die Abscheidung eines gelben, zuweilen durch Quecksilber grau ge- ›ten, aus Basisch-Quecksilberoxydnitrat bestehenden Niederschlages kenn- :hnen.

Beim Erhitzen verflüchtige sich das zu prüfende Salz, ohne einen Rück- ıd zu hinterlassen.

Quecksilberoxydsalz. 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydul- ·ats werde mit der gleichen Menge Chlornatrium verrieben und alsdann Gemisch mit Wasser ausgezogen. Bei Abwesenheit von Quecksilberoxyd- : erleidet das klare Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine ıunung, noch durch Zinnchlorürlösung eine Trübung, indem alles Queck- ·eroxydulnitrat durch das Chlornatrium in unlösliches Quecksilberchlorür lomel) übergeführt wird. Das etwa vorhandene Quecksilberoxydsalz geht ;egen als Quecksilberchlorid in Lösung und kann daher in der filtrierten ıssigkeit durch obige Reagenzien nachgewiesen werden:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2\,NaCl = Hg^2Cl^2 + 2\,NaNO^3.$$
$$Hg(NO^3)^2 + 2\,NaCl = HgCl^2 + 2\,NaNO^3.$$

Liquor hydrargyri nitrici oxydulati.

ı.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum solutum, Liquor Bellostii,* flüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, gelöstes Mercuronitrat.

Unter obigen Namen ist eine 10 Proz. Quecksilberoxydulnitrat [$Hg^2(NO^3)^2$ + 2 H^2O] enthaltende Lösung im arzneilichen Gebrauch, welche möglichst · zur Dispensation bereitet werde.

Die in dem einen oder anderen Falle erzielten Mutterlaugen sind alsdann mit so viel konzentrierter Salpetersäure zu versetzen, daß dieselben annähernd 25 Proz. HNO^3 wieder enthalten, und alsdann von neuem mit überschüssigem Quecksilber in obiger Weise in Reaktion zu versetzen.

Auch lassen sich diese Mutterlaugen zur Darstellung von Quecksilberoxyd (s. S. 1063), oder, nach der Verdünnung mit Wasser, zur Bereitung von gefälltem Calomel (s. S. 1033), oder zur Reinigung von metallischem Quecksilber (s. S. 1017) verwenden.

Das rückständige Quecksilber kann nach dem sorgfältigen Auswaschen mit destilliertem Wasser und Trocknen als reines Quecksilber weitere Verwendung finden.

Nach vorstehender Gleichung liefern 12 Tle. gelösten Quecksilbers 16,8 Tle. kristallisierten Mercuronitrats. In praxi ist die Ausbeute eine geringere.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydulnitrat kristallisiert gewöhnlich in farblosen, schwach nach Salpetersäure riechenden Tafeln oder Säulen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten: $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich das Quecksilberoxydulnitrat bei der Darstellung auch wasserfrei, sowie auch mit 4, 6 und 8 Mol. Kristallwasser aus. An trockener Luft, schneller über Schwefelsäure, verliert das Salz sein Kristallwasser. Erhitzt, schmilzt das Quecksilberoxydulnitrat bei 70° unter teilweiser Zersetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxyd:

$$Hg^2(NO^3)^2 = 2HgO + 2NO^2.$$

In ungefähr gleich viel warmen Wassers löst sich das Quecksilberoxydulnitrat klar auf zu einer Flüssigkeit von saurer Reaktion und von ätzend metallischem Geschmack. Leichter noch erfolgt die Lösung des Salzes auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Durch viel Wasser erleidet das Quecksilberoxydulnitrat eine teilweise Zersetzung, indem sich, unter Abspaltung von Salpetersäure, schwer lösliches, hellgelbes, basisch-salpetersaures Salz von wechselnder Zusammensetzung bildet, z. B.:

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^2O = Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases} + HNO^3.$$

Die hierbei abgespaltene Salpetersäure erhält einen Teil des Salzes unzersetzt in Lösung. Außer obigem Basisch-Quecksilberoxydulnitrat sind noch eine ganze Reihe basischer Mercuronitrate bekannt, welche zum Teil gut kristallisieren. Die größere oder geringere Basizität letzterer Verbindungen hängt ab von der Menge und von der Temperatur des Wassers, welches auf das neutrale Mercuronitrat einwirkt. Werden die basischen Mercuronitrate mit Wasser gekocht, so erleiden sie eine weitere Zersetzung in Quecksilberoxyd und Basisch-Mercurinitrat. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich kleine Mengen von Mercuronitrat (E. Rupp).

Chlor, Brom und Jod (in alkoholischer Lösung) scheiden aus wässeriger Mercuronitratlösung zunächst Quecksilberchlorür, -bromür



und -jodür ab, im Überschuß angewendet, entsteht Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid.

Mit den Nitraten der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle verbindet sich das Mercuronitrat zu kristallisierbaren Doppelsalzen. Über das Verhalten des Mercuronitrats gegen Kalilauge s. S. 1060, gegen Ammoniak S. 1061.

Die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats in verdünnter Salpetersäure färbt die Haut rot; allmählich gehen jedoch die roten Flecke, infolge der Reduktion des Quecksilbernitrats zu Metall, in Schwarz über. In gleicher Weise wie die Haut werden auch alle Eiweißstoffe durch Quecksilberoxydulnitratlösung gerötet, so daß man sich einer derartigen Lösung zur Erkennung der letzteren bedienen kann. Zu diesem Zweck findet eine oxydhaltige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat unter dem Namen „Millonsches Reagens“ Verwendung.

Die Darstellung des Millonschen Reagens geschieht durch Lösen von 1 Tl. metallischen Quecksilbers unter Abkühlen in 1 Tl. kalter, rauchender Salpetersäure oder in 1 Tl. Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 (zuletzt unter mäßiger Erwärmung) und Verdünnen der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung mit 2 Tln. destillierten Wassers. Nach dem Absetzen werde schließlich die klare Flüsssigkeit von dem etwa abgeschiedenen kristallinischen Niederschlage klar abgegossen.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberoxydulnitrats ergibt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit der Kristalle — ein größerer Gehalt an basischem Salze zeigt sich häufig schon durch eine Gelbfärbung derselben an — und die vollständige Löslichkeit derselben in gleich viel warmen Wassers, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Die Anwesenheit von basisch-salpetersaurem Salz würde sich in letzterem Falle durch die Abscheidung eines gelben, zuweilen durch Quecksilber grau gefärbten, aus Basisch-Quecksilberoxydnitrat bestehenden Niederschlages kennzeichnen.

Beim Erhitzen verflüchtige sich das zu prüfende Salz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Quecksilberoxydsalz. 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydulnitrats werde mit der gleichen Menge Chlornatrium verrieben und alsdann das Gemisch mit Wasser ausgezogen. Bei Abwesenheit von Quecksilberoxydsalz erleidet das klare Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine Bräunung, noch durch Zinnchlorürlösung eine Trübung, indem alles Quecksilberoxydulnitrat durch das Chlornatrium in unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) übergeführt wird. Das etwa vorhandene Quecksilberoxydsalz geht dagegen als Quecksilberchlorid in Lösung und kann daher in der filtrierten Flüssigkeit durch obige Reagenzien nachgewiesen werden:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2\,NaCl = Hg^2Cl^2 + 2\,NaNO^3.$$
$$Hg(NO^3)^2 + 2\,NaCl = HgCl^2 + 2\,NaNO^3.$$

Liquor hydrargyri nitrici oxydulati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum solutum, Liquor Bellostii,* flüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, gelöstes Mercuronitrat.

Unter obigen Namen ist eine 10 Proz. Quecksilberoxydulnitrat $[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]$ enthaltende Lösung im arzneilichen Gebrauch, welche möglichst nur zur Dispensation bereitet werde.

Darstellung. 100 Tle. kristallisierten Quecksilberoxydulnitrats werden in einem Porzellanmörser fein zerrieben, hierauf 18 Tle. reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) zugesetzt und schließlich das Gemisch unter Vermeidung von Wärme in so viel destilliertem Wasser aufgelöst, daß die ganze Menge 1000 Tle. beträgt.

Der in vorstehender Weise bereitete *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* bilde eine klare, farblose Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,10 bei 15° C, welche frei sei von Quecksilberoxydnitrat (siehe unter *Hydrarg. nitric. oxydul.*).

Da das Quecksilberoxydulnitrat im gelösten Zustande leicht Sauerstoff aufnimmt und sich infolgedessen teilweise in Quecksilberoxydnitrat verwandelt, so werde die Lösung des ersteren zum arzneilichen Gebrauch entweder jedesmal frisch bereitet oder, wenn sie vorrätig gehalten wird, in wohl verschlossenen Gefäßen über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt. Durch letzteres wird die Oxydation möglichst verhindert.

Die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats dient zur Darstellung von gefälltem Calomel, von *Mercurius solubilis Hahnemannii*, sowie als Reagens auf freies Ammoniak (s. S. 303).

Quecksilberoxydulphosphat, Mercurophosphat, *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum*: $Hg^6(PO^4)^2$, wird als ein weißer, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten durch Eingießen einer Lösung von 10 Tln. Quecksilberoxydulnitrat in eine solche von 8 Tln. Zweibasisch-Natriumphosphat. Letzteres sei im Überschuß vorhanden.

Quecksilberoxydulcarbonat, Mercurocarbonat: Hg^2CO^3, entsteht als ein hellgelber, in Wasser unlöslicher, wenig beständiger Niederschlag, wenn eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in eine Lösung von überschüssigem saurem Natriumcarbonat gegossen und die Mischung unter zeitweiligem Umrühren 24 Stunden, vor Licht geschützt, beiseite gestellt wird.

Quecksilberoxydularsenit, Mercuroarsenit, entsteht als ein weißer Niederschlag beim Zusammenbringen von Kaliumarsenit- und Mercuronitratlösung.

Quecksilberoxydularsenat, Mercuroarsenat: $Hg^6(AsO^4)^2$, scheidet sich als ein weißer, allmählich orangerot werdender Niederschlag aus beim Zusatz von überschüssiger Arsensäure- oder Natriumarsenatlösung zu Mercuronitratlösung. Beim Erwärmen wird derselbe purpurfarben und kristallinisch (Simon).

Quecksilberoxydulchromat, Mercurochromat, scheidet sich als ziegelrotes Pulver ab beim Vermischen von Quecksilberoxydulnitrat- und Kaliumchromatlösung. Dasselbe entspricht der Formel: $3\,Hg^2CrO^4 + Hg^2O$. Durch Kochen mit etwas Salpetersäure geht es in ein schön rotes, kristallinisches Pulver über, welches aus dem neutralen Chromat Hg^2CrO^4 besteht (M. Richter).

2. Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze leiten sich von den betreffenden Oxysäuren in der Weise ab, daß in den letzteren je 2 At. Wasserstoff durch 1 At. des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind. In konzentrierter wässeriger Lösung enthalten dieselben die zweiwertigen Mercuriionen $Hg^{··}$. Durch Wasser werden die Mercurisalze der Oxysäuren noch leichter hydrolytisch gespalten, als die Mercuro-



salze, indem sie in freie Säure und basische, meist gelb gefärbte Mercurisalze zerfallen. Die Reaktion derselben ist daher eine stark saure.

Die Chlorate, Bromate und Jodate des Quecksilberoxyds entstehen durch Lösen von frisch gefälltem, gelbem HgO in den wässerigen Säurelösungen. Das Bromat ist in Wasser schwer löslich, das Chlorat und Jodat sind leichter in Wasser löslich. Durch viel Wasser erleiden diese Salze, unter Bildung basischer Verbindungen, eine Zersetzung.

Quecksilberoxydsulfit: $HgSO^3$, ist in reinem Zustande kaum bekannt. Mit den Sulfiten der Alkalimetalle verbindet es sich zu beständigeren Doppelverbindungen. Letztere scheiden sich allmählich aus bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu überschüssiger, gesättigter Alkalisulfitlösung oder durch Auflösen von Quecksilberoxyd in letzterer Lösung. Z. B.: $HgSO^3 + K^2SO^3 + H^2O$, $HgSO^3 + Na^2SO^3 + H^2O$. Diese Salze enthalten komplexe, quecksilberhaltige Ionen; infolgedessen wird ihre Lösung durch Kalilauge und durch Jodkalium nicht gefällt. Beim Kochen mit Wasser erleiden diese Doppelsulfite eine Zersetzung (Péan de Saint Gilles).

Quecksilberoxydthiosulfat ist nur in Doppelsalzen bekannt. Die Verbindung $3\,HgS^2O^3 + 5\,K^2S^2O^3$ ist für arzneiliche Zwecke, da sie nicht ätzend wirkt, empfohlen. Dieselbe entsteht beim Erwärmen von gelbem Quecksilberoxyd mit Kaliumthiosulfatlösung. Farblose, in Wasser 1 : 10 lösliche Prismen, welche sich am Licht schwärzen. Beim Erhitzen und durch Einwirkung von Säuren wird das Salz unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelquecksilber zersetzt. Diese Thiosulfatdoppelsalze enthalten, ähnlich wie obige Doppelsulfite, komplexe, quecksilberhaltige Ionen; ihre Lösung wird daher durch Kalilauge und durch Jodkalium ebenfalls nicht gefällt (Kirchhoff).

Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$.

(In 100 Tln., Hg: 67,57, S: 10,81, O: 21,62 oder HgO: 72,97, SO^3: 27,03.)

Syn.: *Hydrargyrum sulphuricum oxydatum*, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mercurisulfat.

Geschichtliches. Ein Gemisch aus Quecksilberoxydul- und -oxydsulfat wurde bereits im 14. Jahrh. durch Erhitzen von Quecksilber und Schwefelsäure bereitet. Die Darstellung von Basisch-Quecksilberoxydsulfat, der später als *Turpethum minerale* bezeichneten Verbindung, lehrte bereits im 15. Jahrh. Basilius Valentinus.

Über die Darstellung des Quecksilberoxydsulfats siehe unter Quecksilberchlorid S. 1043.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydsulfat bildet eine weiße, kristallinische Masse, oder wenn es aus überschüssiger Schwefelsäure kristallisiert worden ist, silberglänzende, sternförmig gruppierte Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen nimmt das Salz, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, zunächst eine gelbe, dann braune Farbe an, die beim Erkalten wieder in Weiß übergeht. Bei Rotglut zersetzt sich das Quecksilberoxydsulfat zunächst in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Quecksilberoxydulsulfat, welches schließlich bei längerem Erhitzen größtenteils eine weitere Zerlegung in Quecksilber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff erleidet.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Mercurisulfat Doppelsalze, z. B. $HgSO^4 + K^2SO^4 + 6\,H^2O$, die mit den entsprechenden Doppelsalzen des Magnesiums und Zinks isomorph sind.

Bringt man das Quecksilberoxydsulfat mit sehr wenig Wasser zusammen, so geht es allmählich in weiße Kristalle: $HgSO^4 + H^2O$, über. Durch Zusatz

von viel Wasser, namentlich in der Wärme, wird das Quecksilberoxydsulfat in freie Schwefelsäure und in gelbes Basisch-Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4 + 2HgO$, gespalten. Letztere Verbindung war früher unter dem Namen Mineralturpeth, mineralischer Turbith, *Turpethum minerale* oder *Hydrargyrum sulphuricum basicum* im arzneilichen Gebrauch.

Das Mineralturpeth kann einfacher in folgender Weise bereitet werden: 10 Tle. Quecksilberoxydnitratlösung [*Liquor hydrargyri nitrici oxydati* (s. dort)] werden unter Umrühren in eine heiße Lösung von 5 Tln. kristallisierten Natriumsulfats in 20 Tln. Wassers gegossen. Nach dem Erkalten werde der gelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und alsdann im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das neutrale Quecksilberoxydsulfat: $HgSO^4$, dient als Ausgangsmaterial zur fabrikmäßigen Darstellung von Quecksilberchlorür und von Quecksilberchlorid (s. dort), sowie gemengt mit saurem Kaliumsulfat zur Füllung galvanischer Batterien.

Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, *Hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilberoxyd, Mercurinitrat.

Geschichtliches s. S. 1071.

Das neutrale Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, ist nur schwierig im reinen, kristallisierten Zustande zu erhalten, da dasselbe einesteils sehr zerfließlich ist, anderenteils große Neigung besitzt, basische Salze zu bilden.

Darstellung. Das neutrale Quecksilberoxydnitrat wird erhalten: a) durch Auflösen von 1 Tl. Quecksilberoxyd in 2,5 Tln. reiner offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), oder b) durch Kochen von 1 Tl. metallischen Quecksilbers mit 4 Tln. reiner, offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3), bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung mehr hervorruft (Quecksilberchlorür), d. h. bis alles Quecksilberoxydulnitrat in Quecksilberoxydnitrat verwandelt ist:

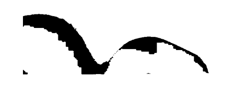
a) $HgO + 2HNO^3 = Hg(NO^3)^2 + H^2O$
(216) (126 = 504 v. 25 Proz.) (324)

b) $3Hg + 8HNO^3 = 3Hg(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O$.
(600) (504 = 2016 v. 25 Proz.) (972)

Wird die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung von Quecksilberoxydnitrat über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in weißen, zerfließlichen Kristallen aus von der Zusammensetzung $2Hg(NO^3)^2 + H^2O$. Dasselbe Salz wird auch aus seiner konzentrierten Lösung durch rauchende Salpetersäure abgeschieden. Bei — 15° kristallisieren aus der konzentrierten Lösung des Quecksilberoxydnitrats farblose, rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $Hg(NO^3)^2 + 8H^2O$.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Quecksilberoxydnitrat große Neigung, basische Salze zu bilden. Schon beim Verdünnen der möglichst säurefreien Lösung des neutralen Salzes mit viel kaltem Wasser, ebenso beim Eindampfen der Lösung desselben, scheidet sich ein weißes, pulveriges Salz von der Formel $Hg(NO^3)^2 + 2HgO + H^2O$ aus, welches beim Auswaschen mit warmem Wasser zunächst in noch basischere Verbindungen und schließlich in reines Quecksilberoxyd übergeht.

Das Quecksilberoxydnitrat dient im mehr oder minder basischen Zustande als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Quecksilberoxyd.



Liquor hgdrargyri nitrici oxydati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum solutum,* flüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd, gelöstes Mercurinitrat.

Unter obigen Namen war früher eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche 12,5 Proz. Quecksilberoxyd: HgO, oder 18,75 Proz. Quecksilberoxydnitrat: $Hg(NO^3)^2$, enthielt, im arzneilichen Gebrauch.

Darstellung. 12,5 Tle. Quecksilberoxyd werden durch gelindes Erwärmen in einem Kölbchen in 30 Tln. reiner, offizineller Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) gelöst und die erkaltete Lösung alsdann mit destilliertem Wasser bis auf 100 Tle. verdünnt.

Die nach vorstehender Vorschrift bereitete Lösung von Quecksilberoxydnitrat bildet eine farblose, stark saure und ätzende Flüssigkeit vom spezif. Gew. 1,175 bis 1,185, welche ähnlich wie die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats die Haut und alle Eiweißstoffe rot färbt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor hydrargyri nitrici oxydati* ergibt sich durch das richtige spezifische Gewicht, die vollständige Flüchtigkeit des bei dem Verdunsten verbleibenden Rückstandes und das Nichtgetrübtwerden desselben durch Zusatz sowohl von verdünnter Salzsäure: Quecksilberoxydulnitrat, als auch von Silbernitratlösung: Quecksilberchlorid.

Eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche 7,72 Proz. Quecksilberoxyd, entsprechend 11,58 Proz. Quecksilberoxydnitrat, enthält, findet Verwendung zur maßanalytischen Bestimmung des Harnstoffs (vgl. II. organischen Teil).

Unguentum hydrargyri citrinum.

Syn.: *Unguentum mercuriale citrinum, Unguentum hydrargyri nitrici, Unguentum citrinum, Balsamum mercuriale,* gelbe Quecksilbersalbe.

Unter vorstehenden Bezeichnungen findet ein Gemisch aus Quecksilberoxydnitratlösung und Fett arzneiliche Anwendung (Krätzsalbe).

Darstellung. 1 Tl. metallisches Quecksilber werde unter Anwendung von Wärme in 4 Tln. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) gelöst, die erzielte Lösung etwa fünf Minuten lang in einem Kölbchen gekocht und alsdann zum Erkalten beiseite gestellt. Die auf diese Weise bereitete, etwa 30° C warme Quecksilberlösung werde hierauf in einem Porzellanmörser mit 18 Tln. geschmolzenen und wieder halb erkalteten Schweinefettes innig gemischt und die dickflüssige Masse schließlich in Papierkapseln ausgegossen. Nach dem Erkalten werde die Masse mittels eines Hornspatels (eiserne Gegenstände dürfen nicht damit in Berührung gebracht werden) in kleine Würfel geschnitten und diese vor Licht geschützt aufbewahrt.

An Stelle obiger Quecksilberlösung kann auch eine Auflösung von 1,1 Tln. Quecksilberoxyd in 2,5 Tln. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) mit 18 Tln. Fett in der angegebenen Weise gemischt werden.

Die gelbe Quecksilbersalbe besitzt die Konsistenz des Talges. Im frisch bereiteten Zustande zeigt dieselbe eine blaßgelbliche Farbe, welche jedoch bei der Aufbewahrung allmählich in Weiß übergeht.

Über die Bestimmung des Quecksilbergehalts der *Unguentum hydrarg. citr.* s. S. 1029.

Quecksilberoxydphosphat: *Hydrargyrum phosphoricum oxydatum*, Mercuriphosphat: $Hg^3(PO^4)^2$, wird als ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man eine zuvor mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Quecksilberoxydnitrat (100 Tln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydati*) unter Umrühren in eine im Überschuß vorhandene Lösung von Zweibasisch-Natriumphosphat [25 Tle. ($Na^2HPO^4 + 12 H^2O$) in 150 Tln. Wasser] gießt, oder wenn man Phosphorsäure in überschüssige Quecksilberoxydnitratlösung tropft (Gerhardt, Haack).

Quecksilberchloridlösung wird durch Zweibasisch-Natriumphosphat nicht gefällt. Fügt man daher zu dem nach obigen Angaben frisch gefällten Quecksilberoxydphosphat Kochsalzlösung, so verschwindet der Niederschlag wieder, da er sich mit dem Chlornatrium zu Quecksilberchlorid und Natriumphosphat umsetzt.

Quecksilberoxydcarbonat, Mercuricarbonat, ist nur in Gestalt von basischen Salzen bekannt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgCO^3 + 2 HgO$ entsteht als ein braunroter Niederschlag, wenn man eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat in überschüssige Kaliumbicarbonatlösung gießt. Bei Anwendung einer im Überschuß vorhandenen Lösung von Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat entsteht ein rotbrauner Niederschlag: $HgCO^3 + 3 HgO$ (Setterberg, Millon u. a.).

Über das Verhalten von Quecksilberchloridlösung gegen saures und neutrales Natriumcarbonat s. S. 644.

Quecksilberoxydarsenit, Mercuriarsenit, entsteht als weißer Niederschlag beim Zusammenbringen von Kaliumarsenit- und Mercurinitratlösung.

Quecksilberoxydarsenat, Mercuriarsenat, bildet sich als ein gelber Niederschlag, wenn Lösungen von Mercurinitrat und Arsensäure oder Zweibasisch-Natriumarsenat zusammengebracht werden. Chlornatriumlösung verwandelt das Mercuriarsenat in rotbraunes Quecksilberoxychlorid, Jodkalium in Quecksilberjodid.

Quecksilberoxydborat: HgB^4O^7, soll als ein brauner, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag entstehen beim Vermischen einer Lösung von 76 g Borax in 1000 ccm Wasser mit einer Lösung von 54 g Quecksilberchlorid in 1000 ccm Wasser.

Quecksilberoxydchromat: $HgCrO^4$, Mercurichromat, wird in dunkelroten Prismen erhalten durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit wässeriger Chromsäurelösung (gleiche Teile HgO und CrO^3), bis alles Quecksilberoxyd verschwunden ist. Beim Zusammenbringen von Mercurinitrat- und Kaliumdichromatlösung entsteht ein ziegelroter Niederschlag: $HgCrO^4 + 2 HgO$ (Geuther, Millon).

Schwefelverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel nur in einem Mengenverhältnis zu Quecksilbersulfid oder Mercurisulfid: HgS.

Ein dem Quecksilberoxydul entsprechendes Quecksilbersulfür oder Mercurosulfid: Hg^2S, ist kaum bekannt. In den Fällen, wo man die Bildung letzterer Verbindung erwarten sollte, entsteht



meist nur ein Gemisch aus Quecksilbersulfid und Quecksilber. Nur durch Einwirkung von trockenem, mit CO^2 verdünntem H^2S-Gase bei — 10° C auf Quecksilberchlorür soll Quecksilbersulfür als schwarze, nur unter 0° beständige Masse resultieren (Antony, Sestini).

Das Quecksilbersulfid: HgS, ist in zwei Modifikationen bekannt: a) in einer kristallinischen, roten Modifikation: rotes Quecksilbersulfid oder *Hydrargyrum sulphuratum rubrum;* b) in einer amorphen, schwarzen Modifikation: schwarzes Quecksilbersulfid oder *Hydrargyrum sulphuratum nigrum.*

a) Rotes Quecksilbersulfid: HgS.

Molekulargewicht: 232 *(230,33 H = 1).*

(In 100 Tln., Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulphuratum rubrum*, *Cinnabaris*, rotes Schwefelquecksilber, rotes Mercurisulfid, Zinnober, Vermillon.

Geschichtliches. Das rote Schwefelquecksilber fand bereits im Altertum in Gestalt des natürlich vorkommenden Zinnobers als Malerfarbe Verwendung, wurde jedoch häufig mit Mennige und anderen roten Farbstoffen verwechselt.

Die künstliche Darstellung des Zinnobers auf trockenem Wege aus Quecksilber und Schwefel scheint bereits den arabischen Chemikern, besonders Geber (8. Jahrh.), bekannt gewesen zu sein, wogegen die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege erst im Jahre 1687 durch G. Schulz beschrieben wurde. Die praktische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege lehrte Kirchhoff im Jahre 1797, später Brunner und Döbereiner näher kennen.

Die Zusammensetzung des roten Schwefelquecksilbers ist endgültig durch die Untersuchungen von Proust (1801) und Seguin (1814) festgestellt worden, indem dieselben den Nachweis lieferten, daß in dem Zinnober kein Sauerstoff, sondern nur Quecksilber und Schwefel enthalten ist. Den Nachweis der gleichen Zusammensetzung von rotem und schwarzem Schwefelquecksilber führte erst Fuchs im Jahre 1833, welcher gleichzeitig ermittelte, daß der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen nur darin besteht, daß das rote Schwefelquecksilber sich in dem kristallinischen, das schwarze Schwefelquecksilber dagegen in dem amorphen Zustande befindet.

Vorkommen. Über das Vorkommen des Zinnobers siehe unter Quecksilber S. 1014.

Der natürlich vorkommende Zinnober — Bergzinnober, *Cinnabaris nativa* — besitzt nicht den Grad der Reinheit, daß er direkte Verwendung als Malerfarbe oder zu pharmazeutischen Zwecken finden könnte. Aus diesem Grunde stellt man den Zinnober, welcher als Farbematerial usw. benutzt werden soll, künstlich dar, und zwar geschiebt dies teils auf trockenem, teils auf nassem Wege — *Cinnabaris facticia.*

Darstellung. a) Auf trockenem Wege. Die Hauptmenge des auf trockenem Wege künstlich dargestellten Zinnobers wird in Idria (Krain), in Holland und in China gewonnen.

Behufs Darstellung von Zinnober vermischt man in Idria je 21 kg Quecksilber mit 4 kg Schwefel in kleinen Fässern, die inwendig mit vorspringenden Leisten versehen sind und durch ein Mühlwerk in Rotation versetzt werden. Sind beide Stoffe zu einer schwarzen, pulverigen Masse vereinigt, so bringt man je 50 kg davon in gußeiserne, birnförmige Kolben, welche mit einem eisernen Helm verschlossen sind, und erhitzt die Masse so lange gelinde, bis die anhaftende Feuchtigkeit und der überschüssige Schwefel sich verflüchtigt haben. Unter lebhafter Feuererscheinung findet hierbei eine vollständige Vereinigung von Quecksilber und Schwefel zu Schwefelquecksilber statt. Nach Beendigung dieses Prozesses ersetzt man die eisernen Helme durch tönerne, die mit einer Vorlage verbunden sind, und bewirkt durch verstärktes Feuer die Sublimation des Schwefelquecksilbers, welches sich als Zinnober in dem tönernen Helm ansetzt. Nach Beendigung der Sublimation und dem Erkalten des Apparates wird der Helm zerschlagen, und es werden nur die intensiv dunkelrot gefärbten Stücke des Sublimats in den Handel gebracht. Die weniger lebhaft gefärbten Stücke werden einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die auf diese Weise gewonnenen, dunkelroten, kristallinischen Massen werden zerkleinert und zwischen Mühlsteinen auf das feinste zermahlen. Den derartig fein verteilten Zinnober — Vermillon — kocht man alsdann mit verdünnter Kalilauge aus, wäscht ihn hierauf anfangs mit verdünnter Lauge und schließlich anhaltend mit Wasser aus, um ihn endlich bei 70 bis 90° C zu trocknen.

In einer ähnlichen Weise wie in Idria wird auch in Holland der Zinnober dargestellt. An Stelle der gußeisernen Sublimierkolben pflegt man jedoch hier tönerne Sublimiergefäße zu verwenden, welche man mit möglichst genau anschließenden Eisenplatten verschließt.

Ein Zusatz von 1 Proz. Schwefelantimon soll bei nochmaliger Sublimation die Farbe des Zinnobers wesentlich feuriger machen, namentlich, wenn der nach der Resublimation erzielte Zinnober noch mehrere Male mit Schwefelleberlösung gekocht und dann ausgewaschen wird.

Über die Bereitung des chinesischen Zinnobers, welcher sich durch besondere Schönheit der Farbe auszeichnet, ist bis jetzt nichts Näheres bekannt.

b) Auf nassem Wege. Der auf nassem Wege bereitete Zinnober zeichnet sich vor dem auf trockenem Wege gewonnenen durch eine bei weitem feurigere Farbe aus.

Behufs Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege verreibt man zunächst 300 Tle. metallisches Quecksilber mit 114 Tln. Schwefelblumen auf das innigste, übergießt alsdann die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende schwarze Masse mit einer Lösung von 75 Tln. Kaliumhydroxyd in 400 bis 450 Tln. Wasser und digeriert das Gemisch, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so lange bei 45° (8 bis 12 Stunden lang), bis die Farbe jener Masse in ein feuriges Rot übergegangen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die Masse in kaltes Wasser, sammelt hierauf den abgeschiedenen Zinnober, wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus und trocknet ihn schließlich bei mäßiger Temperatur.

Bei der im vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise wird durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den im Überschuß vorhandenen Schwefel Schwefelkalium gebildet, welches bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd die Fähigkeit besitzt, das schwarze, amorphe Schwefelquecksilber in rotes, kristallinisches Schwefelquecksilber zu verwandeln, wenn es längere Zeit damit digeriert wird.

Auch durch Digestion von weißem, nicht schmelzbarem Präzipitat mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium, oder durch längeres Schütteln von metallischem Quecksilber mit Fünffach-Schwefelkaliumlösung, oder durch vorsichtiges Erwärmen von Quecksilberoxydsalzen mit einer Lösung von Natriumthiosulfat kann Schwefelquecksilber von lebhaft roter Farbe erhalten werden.

Eigenschaften. Der natürliche Zinnober kommt in roten, hexagonalen Kristallen oder in körnig-kristallinischen Massen vor. Eine gleiche Kristallform wie die natürliche Verbindung besitzt zuweilen auch der auf trockenem Wege bereitete künstliche Zinnober. Meist bildet letzterer jedoch nur eine faserige, kristallinische, cochenillerote Masse, welche zerrieben, ebenso wie der natürliche Zinnober, ein prächtig scharlachrotes, geruch- und geschmackloses Pulver liefert. Der auf nassem Wege gewonnene künstliche Zinnober wird direkt in Gestalt eines feurig-scharlachroten Pulvers erhalten.

Das spezifische Gewicht des kristallisierten Zinnobers beträgt 8,0 bis 8,1. Das spezifische Gewicht des Dampfes wurde bei 700° C, abweichend von der Berechnung, als 5,95 (Luft = 1) oder 85.9 (H = 1) ermittelt (berechnet 115,2, H = 1), eine Erscheinung, welche in einer Dissoziation des Zinnoberdampfes in Quecksilber- und Schwefeldampf eine Erklärung findet.

In Wasser und in Alkohol ist der Zinnober vollständig unlöslich. Von Salzsäure wird derselbe[1]), je nach der Konzentration der Säure, der Dauer der Einwirkung und der dabei obwaltenden Temperatur mehr oder weniger in Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt. Konzentrierte Salzsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, teilweise zersetzend auf Zinnober ein. Verdünnte Salzsäure greift auch in der Wärme das rote Quecksilbersulfid nur wenig an.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure löst den Zinnober schon in der Kälte, verdünnte Jodwasserstoffsäure erst beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Quecksilberjodid auf. Ähnlich verhält sich Bromwasserstoffsäure.

Verdünnte und konzentrierte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf den Zinnober, jedoch wird er von Salpetersäure (1,4 spezif. Gew.) gelöst, wenn er im zugeschmolzenen Rohre damit auf 120° erhitzt wird. Königswasser löst das rote Schwefelquecksilber schon in der Kälte als Quecksilberchlorid auf, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. Durch kochende, konzentrierte Schwefelsäure wird der Zinnober unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefligsäureanhydrid in Quecksilberoxydsulfat übergeführt.

Verdünnte Auflösungen von ätzenden Alkalien sind ohne Einwirkung auf den Zinnober, dagegen wird derselbe von Schwefelkalium-

[1]) Entgegen den früheren Annahmen (E. Teuber).

oder Schwefelnatriumlösung bei Gegenwart von ätzendem Alkali gelöst. Aus diesen Lösungen scheiden sich kristallisierbare Doppelverbindungen $HgS + K^2S + 5H^2O$ und $HgS + Na^2S + 8H^2O$, aus, welche jedoch schon durch Wasser, unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, zersetzt werden.

Schwefelammonium wirkt nicht lösend auf rotes Quecksilbersulfid ein, ebensowenig wird dasselbe von Ammoniakflüssigkeit angegriffen. Ammoniakalische Lösung von Silbernitrat färbt den Zinnober fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und stickstoffhaltiges Quecksilberoxydsalz gebildet werden. Letztere Reaktion dient zur Erkennung von Zinnober auf damit gefärbten Gegenständen.

Fein verteilte Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, entziehen dem Zinnober Schwefel, wenn sie unter Wasser damit gekocht werden. Kupfer und Messing wirken sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Zinnober ein, wenn letzterer mit wenig Wasser auf das blanke Metall gestrichen wird (Amalgamation des Metalles). Magnesium und Aluminium wirken unter Wasser nur sehr wenig auf Zinnober ein. Kochende Zinnchlorürlösung führt den Zinnober unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in ein braunes Gemenge von Quecksilber, Zinnsulfür und Zinnoxyd über.

Erhitzt man den Zinnober vorsichtig bis auf 320° C, so nimmt er eine dunklere, allmählich fast schwarz werdende Färbung an, welche bei langsamer Abkühlung aber wieder in Rot übergeht. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert der Zinnober allmählich seine schöne rote Farbe, wenn er längere Zeit dem Lichte, besonders dem Sonnenlichte, ausgesetzt wird. Das rote Schwefelquecksilber geht hierbei zum Teil in schwarzes Schwefelquecksilber über.

Der Übergang des roten, kristallinischen Quecksilbersulfids in das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid vollzieht sich mit noch größerer Schnelligkeit, wenn der fein verteilte künstliche Zinnober im Sonnenlichte unter Wasser, oder unter verdünnter Ammoniakflüssigkeit, oder unter verdünnter Kali- oder Natronlauge aufbewahrt wird.

Bei Luftabschluß erhitzt, sublimiert der Zinnober und bildet nach dem Abkühlen schön cochenillerote, kristallinische Krusten, wogegen er, bei Luftzutritt erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt, wobei Schwefligsäureanhydrid und Quecksilber entweichen.

Der Zinnober findet als Arzneimittel wegen seiner geringen Löslichkeit kaum noch eine Anwendung. In ausgedehnterem Maße dient der künstliche Zinnober als Farbe, der natürliche Zinnober als Material zur Darstellung des Quecksilbers.

Prüfung. Der Zinnober bilde ein lebhaft rotes, feines Pulver, welches beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtige: nichtflüchtige Beimengungen.

Mit reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) im Wasserbade digeriert, liefere der Zinnober, nach dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser, ein farbloses Filtrat, welches weder durch starkes Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, nachdem es zuvor durch Ammoniakflüssig-



keit alkalisch gemacht worden ist, eine Veränderung erleide: Blei und andere fremde Metalle. Die Anwesenheit von Mennige würde sich hierbei schon durch eine Veränderung der Farbe des Zinnobers anzeigen, indem aus derselben, wie S. 739 erörtert, durch Salpetersäure braunes Bleisuperoxyd abgeschieden wird.

Verdunstet man eine Probe des durch Digestion mit Salpetersäure erhaltenen Auszuges, so verbleibe kein wägbarer Rückstand: lösliche Bestandteile überhaupt.

Digeriert man den zu prüfenden Zinnober in fein verteiltem Zustande mit Natronlauge von 15 Proz., welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so erleide derselbe hierdurch keine Veränderung. Versetzt man alsdann eine Probe des klaren, alkalischen Auszuges mit Salzsäure im Überschuß, so mache sich weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher auf eine Beimengüng von Schwefel hinweisen würde, noch eine Abscheidung von gelbem Schwefelarsen oder von rotem Schwefelantimon bemerkbar.

Der Nachweis einer Beimengung von Schwefel in dem zu prüfenden Zinnober kann auch in der Weise geführt werden, daß man zu dem alkalischen Auszuge etwas Bleiacetatlösung zufügt. Beigemengter Schwefel wird alsdann, infolge der Bildung von Schwefelnatrium, eine schwarze Fällung bewirken, wogegen anderenfalls ein rein weißer Niederschlag entsteht.

b) Schwarzes Quecksilbersulfid: HgS.

Molekulargewicht: 232 *(230,33 H = 1).*

(In 100 Tln., Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulphuratum nigrum, Aethiops hydrargyri, Aethiops mineralis s. mercurialis*, schwarzes Schwefelquecksilber, Quecksilbermohr, schwarzes Mercurisulfid.

Geschichtliches. Das schwarze Schwefelquecksilber wurde, gemischt mit Schwefel, im Anfang des 17. Jahrh. von Turquet de Mayerne durch Zusammenreiben von geschmolzenem Schwefel mit erwärmtem Quecksilber bereitet. Die gegenwärtig bisweilen noch übliche Darstellungsweise des schwarzen Quecksilbersulfids durch trockenes Zusammenreiben gleicher Teile Quecksilber und Schwefel ist zuerst von Harris zur Anwendung gebracht worden. Je nachdem das Quecksilbersulfid auf die eine oder auf die andere Weise bereitet worden war, fand dasselbe als *Aethiops mineralis s. mercurialis Turqueti* oder *Harrisii* arzneiliche Verwendung Das durch Ludolf (1752) auf nassem Wege dargestellte Quecksilbersulfid gelangte durch Jacobi (1757) als *Pulvis hypnoticus s. narcoticus* zur arzneilichen Anwendung.

Vorkommen. Das schwarze Quecksilbersulfid findet sich vereinzelt als Mineral in Kalifornien vor.

Darstellung. Das schwarze Quecksilbersulfid kann bereitet werden: a) durch Schütteln oder Reiben von Quecksilber mit überschüssigem, gepulvertem Schwefel, bis durch Salpetersäure dem Präparat kein Quecksilber mehr entzogen wird, und hierauf folgendes Ausziehen des nicht gebundenen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff: *Aethiops mineralis per titurationem paratus;* b) durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel im atomistischen Mengenverhältnis: *Aethiops mineralis per fusionem paratus;* c) durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium: *Aethiops mineralis per praecipitationem paratus s. Aethiops narcoticus Krielii s. pulvis*

hypnoticus. Über die Überführung des roten Quecksilbersulfids in das schw Quecksilbersulfid s. S. 1082.

Eigenschaften. Das schwarze Quecksilbersulfid bildet amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver vom spezif. Gew. bis 7,7. Dasselbe zeigt gegen Agenzien dasselbe Verhalten wie rote Schwefelquecksilber, nur wird es vermöge seines amorphen standes etwas leichter zersetzt als jenes.

Wie bereits oben erwähnt, geht das schwarze Schwefelquecksi bei der langsamen Sublimation und bei der Einwirkung von wässeri Schwefelalkalimetallen, namentlich bei Gegenwart von Ätzalkalien rotes Schwefelquecksilber über.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das schwarze Quecksil sulfid zu einer weißen Doppelverbindung, dem Quecksilbersul chlorid: $2HgS + HgCl^2$, wenn es mit einer Lösung des ers digeriert wird. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Quecksil chloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Me Schwefelwasserstoffwasser zusammenkommt (vgl. S. 1023).

Auch mit anderen Quecksilbersalzen vereinigt sich das Quecksil sulfid zu Doppelsalzen, z. B.: $2HgS + HgBr^2$, Quecksilbersul bromid; $2HgS + HgJ^2$, Quecksilbersulfojodid; $2HgS + Hg(N($ Mercurisulfonitrat (s. S. 1022) usw.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum officinale (Pharm. germ., Ed. Syn.: *Aethiops mineralis officinalis*, offizinelles schwarzes Schwefelquecksil offizineller Quecksilbermohr.

Als *Hydrargyrum sulphuratum nigrum* war nach der *Pharm. germ.*, I ein Gemisch aus schwarzem Quecksilbersulfid, fein verteiltem metallisc Quecksilber und Schwefel im arzneilichen Gebrauch.

Darstellung. Gleiche Gewichtsteile gereinigten Quecksilbers gereinigten Schwefels werden in einem Porzellanmörser bei mäßiger Wä unter zeitweiligem Befeuchten der Masse mit Wasser, so lange verrie bis alles in ein gleichmäßig schwarzes Pulver übergegangen ist, in dem der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden kön

Die Darstellung des schwarzen Schwefelquecksilbers in vorstehend schriebener Weise ist eine ziemlich langwierige Operation. Dieselbe wesentlich abgekürzt, wenn Quecksilber und Schwefel in eine starkwan Flasche getan werden und diese wohl verschlossen an dem Gatter einer S mühle oder an dem Balancier einer Dampfmaschine befestigt wird.

Wird das Reiben oder Schütteln von Quecksilber und Schwefel nu lange fortgesetzt, bis mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkügelchen r wahrzunehmen sind, so enthält das Präparat immer noch beträchtl Mengen metallischen Quecksilbers in feiner Verteilung, welches dem Pr rat durch Schütteln mit Salpetersäure entzogen werden kann. Bei läng Aufbewahrung dieses quecksilberhaltigen Schwefelquecksilbers verschwi allmählich die Menge des metallischen Quecksilbers vollständig, indem dasselbe mit der Zeit vermöge seiner feinen Verteilung mit dem im Ü schuß vorhandenen Schwefel zu Schwefelquecksilber verbindet. Da 100 G Tle. Quecksilber jedoch nur 16 Gew.-Tle. Schwefel zu binden vermögen

wird das Präparat auch in letzterem Falle noch viel ungebundenen Schwefel (auf 116 Gew.-Tle. HgS 84 Gew.-Tle. S) enthalten.

Eigenschaften. Das nach obiger Angabe bereitete *Hydrargyrum sulphuratum nigrum* bildet ein feines, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches an Wasser und Alkohol nichts abgeben darf. Erhitzt (0,5 g), verflüchtige es sich, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Als *Hydrargyrum stibiato-sulphuratum* oder als *Aethiops antimonialis* findet ein Gemisch gleicher Teile offizinellen schwarzen Schwefelquecksilbers und geschlämmten, grauen Schwefelantimons (*Stibium sulphuratum nigrum laevigatum)* zeitweilig noch arzneiliche Anwendung.

Quecksilberstickstoff: Hg^3N^2, Quecksilbernitrid, Trimercuramin, entsteht als ein braunes, explosives Pulver beim Leiten von Ammoniakgas über trockenes, gefälltes Quecksilberoxyd, und zwar zuerst in der Kälte, schließlich bei 130° C (Hirzel, Plantamour). Mercuronitrid: $(N^3)^2Hg^2$, Stickstoffcalomel, scheidet sich als ein weißes, kristallinisches Pulver aus beim Versetzen der wässerigen Stickstoffwasserstoffsäure (s. S. 308) mit Mercuronitratlösung. Durch Ammoniak wird das Mercuronitrid, ähnlich wie Calomel, geschwärzt. Beim Erhitzen und durch Schlag verpufft dasselbe (Curtius).

Phosphorquecksilber entsteht als schwarze Masse beim Erwärmen von fein verteiltem Quecksilber mit Phosphor, oder beim Digerieren von 2 Tln. HgO mit 1,5 Tln. Phosphor unter Wasser (Pelletier). Dimercuriphosphonium-Quecksilberchlorid: $PHg^2Cl + HgCl^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, wird als schwärzlicher, bald gelb werdender Niederschlag gebildet beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in wässerige oder alkoholische Quecksilberchloridlösung (Rose). Arsenwasserstoff erzeugt unter den gleichen Bedingungen zunächst die gelbe Verbindung $H^2As(HgCl)$, bei weiterer Einwirkung orangegelbes Dimercuriarsoniumchlorid: $HAs(HgCl)^2$, sodann braunes Trimercuriarsoniumchlorid: $As(HgCl)^3$, und schließlich schwarzes Quecksilberarsenid: As^2Hg^3 (Partheil).

Edle Metalle.

Als edle Metalle werden eine Anzahl von Elementen bezeichnet, welche sich einesteils durch seltenes Vorkommen in der Natur, anderenteils durch hohes spezifisches Gewicht und besonders durch geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen. Die edlen Metalle erleiden infolge letzterer Eigenschaft bei gewöhnlicher Temperatur im kompakten Zustande durch den Sauerstoff der Luft keine Oxydation. Werden dieselben bei Luftzutritt erhitzt, so findet auch hierbei entweder keine, oder doch nur sehr schwierig und nur unvollständig eine Oxydation statt. Die Oxyde der edlen Metalle zerfallen in der Hitze meist ohne Mitwirkung eines Reduktionsmittels leicht wieder in Metall und Sauerstoff.

Auch die Salze der edlen Metalle besitzen im Vergleich mit denen der unedlen Metalle, namentlich gegen das Licht und gegen reduzierend wirkende Agenzien (wodurch aus denselben die betreffenden Metalle leicht als solche abgeschieden werden), nur eine geringe Beständigkeit.

Das Wasser wird von den edlen Metallen weder bei gewöhnlicl noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säu zersetzt.

Die Elemente, die man gewöhnlich zu den edlen Metallen zu zähl pflegt, sind: das Quecksilber: Hg, welches wegen der Ähnlichk die die Verbindungen desselben in vielfacher Beziehung mit denen d Kupfers zeigen, bereits im vorstehenden zusammen mit letzterem E ment abgehandelt wurde; das Silber: Ag; das Gold: Au; das Plat Pt; das Iridium: Ir; das Osmium: Os; das Palladium: Pd; Rhodium: Rh; das Ruthenium: Ru.

Von den Elementen der Gruppe der edlen Metalle zeigen bes ders das Platin und die sogenannten Platinmetalle: Iridium, Osmiu Palladium, Rhodium und Ruthenium, Ähnlichkeit in ihrem chemiscl Verhalten, während dies bei den übrigen Gliedern derselben: dem Que silber, dem Silber und dem Gold, weniger hervortritt.

In dem periodischen System (s. S. 108 und 109) bildet das G und das Silber, im Verein mit dem Kupfer, eine Nebengruppe Gruppe I. Diese drei Elemente bilden in ihrem Gesamtverhalten d Übergang von den Elementen der Gruppen VIII., IX. und X. zu d weniger elektropositiven Elementen der Gruppe II., der Nebengru Zink, Cadmium, Quecksilber:

Co	59,0	Cu	63,6	Zn	65,4
Pd	106,5	Ag	108,0	Cd	112,4
Pt	194,8	Au	197,2	Hg	200,0.

Während die Elemente der Gruppen VIII., IX. und X. mit d letzten Gliedern, Kobalt, Palladium und Platin, sehr schwer schmelzl und nicht flüchtig sind, zeichnen sich die Elemente Zink, Cadmium u Quecksilber durch Leichtschmelzbarkeit und Flüchtigkeit aus; Kupf Silber und Gold nehmen bezüglich dieser Eigenschaften eine Mitt stellung ein. Ähnliches ist auch der Fall bei dem Ausdehnungskoe zienten, dem Atomvolum (s. S. 109) und anderen physikalischen Eig schaften. Bemerkenswert ist ferner, daß Kupfer, Silber und Go wie bereits S. 976 erwähnt, die größte Leitfähigkeit für Wärme u Elektrizität, sowie die größte Dehnbarkeit besitzen.

Silber, Ag.

Atomgewicht: 108 (*107,12 H = 1; 107,93 O = 16*).

Geschichtliches. Das Silber — *Argentum* — gehört zu den seit ältesten Zeit bekannten Metallen. Die Alchemisten bezeichneten dasselbe Luna oder als Diana.

Vorkommen. Das Silber kommt in der Natur in ziemlicher V breitung, stellenweise sogar in beträchtlicher Menge vor. Dass findet sich zum Teil gediegen, zum Teil in Verbindung mit Schw und mit anderen Metallen. Gediegenes Silber findet sich besonders Freiberg, Schneeberg, Annaberg, Johanngeorgenstadt, Andreasb

Kongsberg (Norwegen), am Ural, in Mexiko, Chile, Peru, Kalifornien, im Washoe-Distrikte und am Superiorsee in Nordamerika usw. Das gediegen vorkommende Silber enthält gewöhnlich kleine Mengen von Gold, Kupfer, Quecksilber und von anderen Metallen.

Von den Silbererzen sind die wichtigsten der Silberglanz oder das Silberglaserz: Ag^2S; das dunkle Rotgültigerz oder der Pyrargyrit: $3Ag^2S + Sb^2S^3$; das lichte Rotgültigerz oder der Proustit: $3Ag^2S + As^2S^3$; der Miargyrit: $Ag^2S + Sb^2S^3$; das Sprödglaserz oder der Stephanit: $5Ag^2S + Sb^2S^3$; der Polybasit: $9Ag^2S + Sb^2S^3$; das Silberhornerz: AgCl.

Seltener sind das Silberbromid: AgBr; das Silberjodid: AgJ; der Silberwismutglanz: $Ag^2S + Bi^2S^3$; der Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$; das Selensilber: Ag^2Se; das Tellursilber: Ag^2Te; das Silberamalgam usw.

In kleinerer Menge findet sich das Silber ferner im Bleiglanz, im Kupferkies, im Buntkupfererz, in den Fahlerzen usw.

Auch im Meerwasser, im Seesalz, im Steinsalz, in einigen Fucusarten, sowie in der Asche mancher Landpflanzen sind sehr kleine Mengen Silbers gefunden.

Darstellung. Die Gewinnung des metallischen Silbers aus den Silbererzen ist je nach der Natur der letzteren eine sehr verschiedene. Dieselbe geschieht: a) durch Darstellung von silberhaltigem Blei und darauf folgende Trennung des Silbers vom Blei durch Oxydation — Treibarbeit —; b) durch Vereinigen des Silbers mit Quecksilber — Amalgamation —, und Destillation des so erzielten Silberamalgams; c) durch Überführung des Silbers in ein in Wasser lösliches Salz und Ausfällen des Metalles aus dieser Lösung mittels Kupfer — hydrometallurgischer Prozeß —; d) auf elektrolytischem Wege.

Von vorstehenden Gewinnungsweisen ist die, welche als Treibarbeit bezeichnet wird, die älteste. Das silberhaltige Blei, welches hierbei zur Verarbeitung gelangt, wird entweder direkt bei der Darstellung von Blei aus Bleiglanz gewonnen (s. S. 724 u. 725), oder indirekt, indem man silberarme Erze mit Bleiglanz zusammen röstet und alsdann die Masse in Schachtöfen niederschmilzt, um so das Silber in das Blei, welches sich an der tiefsten Stelle des Ofens metallisch ansammelt, überzuführen.

Enthält das metallische Blei mehr als 0,1 Proz. Silber, so kommt es unmittelbar zur Verarbeitung auf den sogenannten Treibherden; enthält das Blei dagegen weniger an Silber als 0,1 Proz., so sucht man dasselbe vor der Verarbeitung auf Silber durch das sogenannte Pattinsonieren noch damit anzureichern. Zu diesem Behufe schmilzt man das silberhaltige Blei in trogförmigen, eisernen Gefäßen und läßt es alsdann langsam erkalten. Hierbei scheidet sich zunächst nahezu silberfreies Blei in Kristallen aus, während das Silber in dem am längsten flüssig bleibenden Teile sich konzentriert[1]).

---

[1]) Wie S. 30 erörtert ist, zeigen Legierungen von Metallen einen niedrigeren Schmelz- und Erstarrungspunkt als ihre Einzelbestandteile. Die als „feste Lösungen" betrachteten Legierungen zeigen somit bezüglich des Sinkens des Erstarrungspunktes Ähnlichkeit mit den Lösungen eines Salzes in Wasser (s S. 40). Auch beim langsamen Abkühlen der Legierungen treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei den Salzlösungen. Ebenso wie es bei den Salzlösungen durch wiederholtes Schmelzen und Erstarrenlassen

Schöpft man die zunächst ausgeschiedenen, nahezu silberfreien Kristalle ab und wiederholt die Operation des Auskristallisierenlassens mit dem am längsten flüssig bleibenden Teile mehrmals, so gelingt es schließlich, das ursprünglich angewendete Blei in einen nahezu silberfreien (mit 0,001 Proz. Ag) und in einen silberreichen (mit 1 bis 2 Proz. Ag) Teil zu zerlegen, wovon letzterer dann zur Verarbeitung auf dem Treibherde gelangt.

An Stelle des Pattinsonschen Verfahrens bedient man sich jetzt häufig des metallischen Zinks, um silberarmem Blei das Silber zu entziehen: Verfahren von Karsten-Parkes[1]). Zu diesem Zwecke fügt man dem geschmolzenen silberhaltigen Blei 1 bis 2,5 Proz. geschmolzenes Zink und wenig Aluminium in drei Portionen zu und rührt die beiden Metalle jedesmal tüchtig durcheinander. Da das Silber in dem Zink viel leichter löslich ist als in dem Blei, so nimmt das Zink das in dem Blei vorhandene Silber zum größten Teil in sich auf, und sammelt sich als Silber-Zinklegierung in der Ruhe auf der Oberfläche des Bleies an, da Blei und aluminiumhaltiges Zink miteinander keine Legierung bilden. Bei dem ersten, nur geringen Zinkzusatz werden besonders Gold und Kupfer, neben wenig Silber, abgeschieden. Nach Entfernung dieser Abscheidung fügt man die zweite Portion Zink zu dem von neuem geschmolzenen Blei zu, wodurch die Hauptmenge des Silbers aufgenommen wird. Der beim dritten Zinkzusatz entstehende Zinkschaum enthält nur noch sehr kleine Mengen von Silber; letzterer findet daher nur bei der Entsilberung einer neuen Menge von Blei mit Verwendung. Sobald das silberhaltige Zink erstarrt ist, wird es von der Oberfläche des bis auf 0,001 Proz. entsilberten Bleies jedesmal abgenommen und entweder der Destillation unterworfen, wobei sich das Zink verflüchtigt, das Silber dagegen zurückbleibt, oder es wird im glühenden Zustande mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wodurch das Zink in leicht durch Schlämmen zu entfernendes Zinkoxyd verwandelt, das Silber aber nicht verändert wird. Der nach dem zweiten Zink-

---

gelingt, zu den Kryohydraten (s. S. 145) zu gelangen, so streben auch die Legierungen als feste Lösungen durch Abscheidung des reinen Metalles der Bildung einer Legierung von konstanter Zusammensetzung zu, die sich durch erneutes Schmelzen und Wiedererstarrenlassen nicht mehr weiter zerlegen läßt. Eine solche konstant schmelzende Legierung, welche in dem gegebenen Falle den niedrigsten Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzt, bezeichnet man als eine eutektische (= leicht schmelzbare), oder als ein eutektisches Gemenge. Die Temperatur, bei der sich ein solches eutektisches Gemenge ausscheidet, bei welcher die ganze geschmolzene Masse gleiche Zusammensetzung besitzt, und die zugleich die tiefste ist, welche überhaupt durch das Zusammenbringen der betreffenden Bestandteile zu erreichen ist, heißt der eutektische Punkt. Bei diesem Punkte verhält sich die Masse durch die Konstanz des Schmelz- und Erstarrungspunktes wie ein einheitlicher Stoff, obwohl in demselben nur ein Gemenge vorliegt.

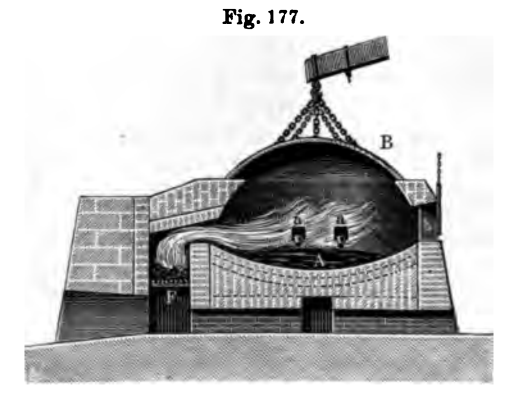
[1]) Dieses Entsilberungsverfahren basiert auf dem Teilungsgesetz. Werden zwei miteinander nicht mischbare Flüssigkeiten mit einem Stoff, der in beiden löslich ist, geschüttelt, so löst sich derselbe zwar in beiden Flüssigkeiten, jedoch tritt hierbei ein Gleichgewichtszustand ein. Der betreffende Stoff teilt sich zwischen den beiden Lösungsmitteln derartig, daß die Konzentration in denselben je einem konstanten Verhältnis entspricht. Dieses Verhältnis hängt ab von der Natur des zu lösenden Stoffes, der Art der Lösungsmittel und der Temperatur.

Schüttelt man z. B. Wasser, Schwefelkohlenstoff und Jod miteinander, so ist das Teilungsverhältnis 1 : 200, d. h. der Schwefelkohlenstoff löst 200 mal so viel Jod als ein gleiches Volum Wasser. Bei dem Vermischen von geschmolzenem Zink mit flüssigem silberhaltigem Blei ist das Teilungsverhältnis des Silbers zum Zink, im Vergleich zum Blei, ein besonders günstiges.

zusatz erhaltene Zinkschaum wird jetzt auch häufig durch Aussaigern von dem beigemischten Blei befreit und das restierende Zink, welches 30 bis 40 Proz. Silber enthält, dann elektrolytisch verarbeitet. Das Silber scheidet sich hierbei als Schlamm an der Anode ab, während das Zink in fast chemisch reiner Form an der Kathode gewonnen wird.

Um das Silber von dem Blei durch Treibarbeit zu trennen, schmilzt man das silberhaltige Blei in einem mit Gebläse und beweglichem Deckel (Haube) versehenen, runden Flammenofen, dessen flacher Herd aus porösem Material gefertigt ist — Treibherde (Fig. 177). Wird auf derartigen Treibherden das silberhaltige Blei im Gebläsefeuer geschmolzen, so oxydiert sich nur das Blei zu Bleioxyd, welches als Bleiglätte durch eine seitliche, rinnenförmige Öffnung — Glättgasse — zum größten Teile abfließt (s. S. 735), zum kleineren Teile in den porösen Herd eindringt. Ist die Operation nahezu beendet, so ist das zurückbleibende Silber nur noch mit einer dünnen Haut von Bleioxyd bedeckt, die schließlich zerreißt und alsdann das geschmolzene, stark glänzende Silber zum Vorschein kommen läßt — Silberblick.

Fig. 177.



Das Amalgamationsverfahren ist gegenwärtig zur Gewinnung des Silbers nur noch im Washoe-Distrikt (Nordamerika), Mexiko, Chile und Peru in größerem Umfange im Gebrauch. Das Verfahren, welches früher in Freiberg zur Anwendung gelangte, bestand in folgendem: Die silberhaltigen Erze wurden zunächst mit Kochsalz in Flammenöfen geröstet, dann gepulvert und mit Eisenabfällen und Wasser in Fässer gebracht, welche um ihre Achse rotierten, um hierdurch das während des Röstens gebildete Chlorsilber in metallisches Silber überzuführen:

$$2\,AgCl + Fe = FeCl^2 + 2\,Ag.$$

Das auf diese Weise gebildete metallische Silber wurde der Masse durch Quecksilber, welches durch Schütteln damit in innige Berührung gebracht war, in Gestalt eines flüssigen, leicht abfließenden Silberamalgams entzogen, um schließlich aus letzterem durch Destillation, wobei das Silber zurückblieb, abgeschieden zu werden.

Nach dem amerikanischen Amalgamationsverfahren gelangen die silberhaltigen Erze, welche das Silber zum Teil im metallischen Zustande, zum Teil als Chlor- und Schwefelsilber enthalten, in folgender Weise zur Verarbeitung: Die fein gemahlenen Silbererze werden mit Wasser, Kochsalz, geröstetem und darauf gemahlenem Kupferkies (sogenanntem Magistral), sowie Quecksilber auf einem gepflasterten Hofe (Patio) in innige Berührung gebracht, indem man während eines Zeitraumes von einem bis zwei Monaten zeitweilig Maultiere darin herumtreibt. Das allmählich gebildete Silberamalgam wird durch Schlämmen von dem beigemengten Gestein befreit und schließlich daraus das Silber durch Destillation, wobei es zurückbleibt, abgeschieden.

Bei diesem Verfahren (Patioprozeß) bildet sich zunächst infolge der Einwirkung von Chlornatrium auf Kupfersulfat: $CuSO^4$, und Eisenoxydsulfat:

$Fe^2(SO^4)^3$, welche der Masse in Gestalt des gerösteten Kupferkieses — I
stratet — zugeführt werden, Kupferchlorid: $CuCl^2$, und Eisenchlorid: Fe

$$CuSO^4 + 2\,NaCl = CuCl^2 + Na^2SO^4,$$
$$Fe^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl = 2\,FeCl^3 + 3\,Na^2SO^4.$$

Das auf diese Weise erzeugte Kupferchlorid und Eisenchlorid fü
das vorhandene Schwefelsilber: Ag^2S, in Chlorsilber: $AgCl$, über:

$$Ag^2S + 2\,CuCl^2 = 2\,CuCl + 2\,AgCl + S,$$
$$Ag^2S + 2\,CuCl = Cu^2S + 2\,AgCl,$$
$$Ag^2S + 2\,FeCl^3 = 2\,FeCl^2 + 2\,AgCl + S.$$

Das derartig gebildete Chlorsilber bleibt größtenteils in dem übersch
vorhandenen Chlornatrium gelöst und wird infolgedessen von einem Tei
vorhandenen Quecksilbers, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberchl
Hg^2Cl^2, in metallisches Silber verwandelt, welches sich schließlich in
noch unveränderten Quecksilber als Silberamalgam auflöst:

$$2\,AgCl + 2\,Hg = Hg^2Cl^2 + 2\,Ag.$$

Außer dem Verfahren der Treibarbeit sind es besonders die Ext
tions- oder **hydrometallurgischen Methoden**, welche in Europa
Gewinnung des Silbers Anwendung finden. Zu den zahlreichen derart
Gewinnungsweisen gehört auch das Verfahren von **Ziervogel**, welche
reits S. 979 erörtert wurde. Von den übrigen derartigen Methoden m
nur einige der bekannteren hier Erwähnung finden. Die älteste hy
metallurgische Methode der Silbergewinnung ist die von **Augustin**.

Nach diesem Verfahren wird das in den silberhaltigen Erzen vorhan
Schwefelsilber, ähnlich wie bei der Methode von **Ziervogel**, zuni
durch Rösten in Silbersulfat übergeführt und dieses alsdann durch nochm
Röstung mit Kochsalz in Chlorsilber verwandelt. Das auf diese Weise
bildete Chlorsilber wird hierauf durch heiße Kochsalzlösung (**Augus**
oder durch eine Lösung von Natriumthiosulfat (**Russel**) extrahiert, und
dieser Lösung dann das Silber durch metallisches Kupfer (**Augustin**),
nach **Russel** durch Schwefelcalcium (in letzterem Falle als Ag^2S)
geschieden.

Das in Oker am Harz angewendete Silbergewinnungsverfahren be
darin, daß man das silberhaltige Schwarzkupfer im granulierten Zust
bei 50° C in Schwefelsäure von 40 Proz. H^2SO^4 in Bleipfannen auflöst,
den sich dabei absetzenden grauen Silberschlamm dann mit Blei der T
arbeit unterwirft. Das Kupfer wird hierbei ohne jede Entwickelung
Schwefligsäureanhydrid zu Kupfersulfat, welches als Nebenprodukt gewo
wird, gelöst, während Silber, Gold usw. ungelöst bleiben und infolged
sich als Schlamm absetzen.

Auch die kupferhaltigen Kiesrückstände der Schwefelsäurefabriken
den in der Neuzeit nach **Claudet** sowohl auf Kupfer, als auch auf S
verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man das Silber als Chlorsilber-C
natrium in Lösung, scheidet hieraus dasselbe durch vorsichtigen Zusat
Jodzink in Gestalt von Jodsilber ab und zerlegt das letztere durch me
sches Zink. Das Kupfer bleibt hierbei mit den übrigen fremden Metall
Lösung und kann aus der entsilberten Flüssigkeit durch metallisches
gefällt werden.

In neuerer Zeit sind die hydrometallurgischen Verfahren der S
gewinnung vielfach durch die **elektrolytische Raffination**
Elkington ersetzt worden. Letzteres Verfahren besteht darin, daß
dicke Platten aus Schwarzkupfer abwechselnd mit dünnen Platten aus r
Kupfer in ein saures Kupfersulfatbad einhängt und alsdann einen

dynamo-elektrische Maschinen erzeugten elektrischen Strom in der Richtung vom Schwarzkupfer zum Reinkupfer hindurchleitet. Hierdurch wird auf den als Kathoden dienenden Kupferplatten nur reines Kupfer abgeschieden, wogegen die in dem als Anode fungierenden Schwarzkupfer enthaltenen edlen Metalle, wie Silber, Gold und Platin, als Pulver von demselben abfallen. Die sonstigen metallischen Verunreinigungen des Schwarzkupfers gehen zum größten Teil in Lösung, zum geringeren Teil mengen sie sich dem abgeschiedenen Edelmetallpulver bei.

Das bei dem vorstehenden Verfahren gewonnene elektrolytische Kupfer zeichnet sich durch besondere Reinheit, Biegsamkeit und Zähigkeit aus. Für den richtigen Verlauf dieses Prozesses ist jedoch ein bestimmter Säuregehalt des Kupfersulfatbades, ein elektrischer Strom von bestimmter Stärke, sowie eine gute Zirkulation des Bades erforderlich.

Entsprechend der elektrolytischen Entsilberung des Kupfers ist von Keith auch ein elektrolytisches Entsilberungsverfahren des Werkbleies in Vorschlag gebracht. Als Anoden dienen hierbei Platten aus silberhaltigem Werkblei, als Kathoden Zylinder von Messingblech, als Bad eine Lösung von Bleisulfat in Natriumacetatlösung. Das Blei wird hierbei an der Kathode in Kristallen (Bleibaum), die allmählich zu Boden fallen, abgeschieden, wogegen das aus dem Werkblei abgeschiedene Edelmetallpulver in den Musselinsäckchen verbleibt, mit denen die Werkbleianoden überzogen sind.

Das nach den obigen elektrolytischen Verfahren gewonnene graue Silberpulver wird behufs weiterer Reinigung, unter Zusatz von Blei, der Treibarbeit unterworfen.

Das auf die eine oder auf die andere hüttenmännische Art gewonnene metallische Silber ist niemals rein, sondern enthält stets mehrere Prozente fremder Metalle. Die weitere Reinigung des metallischen Silbers geschieht durch das sogenannte Feinbrennen. Letzteres besteht darin, daß man das zu reinigende Silber nach Zusatz von etwas Blei der oxydierenden Einwirkung des Gebläsefeuers aussetzt. Hierdurch werden die beigemengten unedlen Metalle oxydiert, die gebildeten Oxyde von dem gleichzeitig erzeugten Bleioxyde gelöst, und letzteres von der porösen Masse des Herdes oder des Ofens aufgesogen, so daß schließlich nahezu reines Silber — Brandsilber, raffiniertes Silber — zurückbleibt. Das Brandsilber enthält meist 99,9 Proz. reines Silber und nur 0,1 Proz. andere Metalle.

Die gesamte Silberproduktion ist eine schwankende, sie betrug 1896 etwa 5 000 000 kg, 1903 5 600 000 kg, wovon mehr als 3 900 000 kg auf Amerika entfallen.

Nahezu chemisch reines Silber wird auch in den Gold- und Silberscheideanstalten, bei der Scheidung des Goldes vom Silber durch den Affinierungsprozeß oder auf elektrolytischem Wege (s. Gold), gewonnen.

Um reines Silber im kleinen, besonders aus kupferhaltigem Silber (Münzen usw.) darzustellen, verfährt man in folgender Weise:

a) 1 Tl. des zu verarbeitenden, mechanisch gereinigten, kupferhaltigen Silbers werde unter Anwendung von Wärme in 3,5 Tln. reiner Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) gelöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung von Silbernitrat, Kupfernitrat usw. (Platin und Gold bleiben als Metalle, Antimon und Zinn als Oxyde ungelöst) werde nach genügender Verdünnung mit destilliertem Wasser und darauffolgendem Absetzenlassen filtriert und alsdann zur Verjagung der überschüssigen freien Salpetersäure zur Trockne verdampft. Hierauf löse man den Rückstand in etwa der 10- bis 15fachen Menge destil-

lierten Wassers, und stelle in die klare Lösung einen oder mehrere blanke Streifen metallischen Kupfers, durch welches alles Silber in Gestalt eines grauen Pulvers allmählich ausgeschieden wird, während die fremden Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismut usw., in Lösung bleiben. Findet keine Vermehrung des Metallniederschlages mehr statt, so nehme man die Kupferstreifen heraus, spüle sie mit Wasser ab und wasche das Silber wiederholt durch Dekantieren aus. Zur weiteren Reinigung digeriere man hierauf das fein verteilte Silber einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, wasche es alsdann abermals durch Dekantieren aus und wiederhole die Digestion mit starker Ammoniakflüssigkeit, um auf diese Weise jede Spur von beigemengtem Kupfer zu entfernen. Schließlich werde das derartig gereinigte Silber abermals mit Wasser gewaschen und endlich getrocknet.

Bequemer als vorstehendes Verfahren (a) ist in den meisten Fällen die Überführung des unreinen Silbers in Chlorsilber (b), und die Reduktion des letzteren zu Metall.

b) Die nach a) erhaltene, filtrierte heiße Lösung von Silbernitrat, Kupfernitrat usw. werde, ohne sie zuvor durch Eindampfen von überschüssiger Salpetersäure zu befreien, unter Umrühren so lange mit Salzsäure versetzt, als hierdurch noch eine weitere Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wird. Wendet man bei der Fällung des Silbers einen Überschuß von Salzsäure an, und führt dieselbe in der Wärme aus, so bleiben Blei, Wismut usw. als Chlorverbindungen in Lösung. Nach dem Absetzen des käsigen Niederschlages gieße man die überstehende kupferhaltige Flüssigkeit möglichst vollständig ab und wasche das Chlorsilber einige Male mit heißem Wasser durch Dekantieren aus. Hierauf füge man zu dem durch Abgießen möglichst von Waschwasser befreiten Chlorsilber etwas Königswasser und digeriere es damit einige Zeit, um hierdurch noch etwa vorhandene fremde Beimengungen zu entfernen. Das auf diese Weise gereinigte Chlorsilber werde alsdann mit verdünnter Salzsäure noch zwei- bis dreimal ausgekocht, hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser und schließlich mit reinem Wasser bis zur vollständig neutralen Reaktion ausgewaschen.

Die Überführung des auf diese Weise gewonnenen Chlorsilbers in metallisches Silber kann sowohl auf nassem, als auch auf trockenem Wege bewirkt werden.

A. Reduktion auf nassem Wege. 1. Für die Laboratoriumspraxis ist eine der bequemsten Methoden der Reduktion des Chlorsilbers die folgende: Das feuchte, salpetersäurefreie, in obiger Weise gereinigte Chlorsilber werde in einer Porzellanschale mit salzsäurehaltigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt, und alsdann eine oder mehrere Stangen reinen, bleifreien Zinks (oder Aluminiums) in denselben gelegt. Die Reduktion des Chlorsilbers beginnt sofort in der Nähe des Zinks und schreitet allmählich durch die ganze Masse des Chlorsilbers fort. Die Reduktion ist beendet, sobald das Silber eine gleichmäßig grauschwarze Farbe angenommen hat. Hierauf nehme man die Zinkstangen heraus, spüle dieselben mit Wasser ab und wasche das Silberpulver zunächst durch Dekantieren einige Male mit Wasser aus, um es dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure einige Zeit zu erwärmen, damit jede Spur von etwa beigemengtem Zink entfernt werde. Durch sorgfältiges Auswaschen werde alsdann das reduzierte, fein verteilte Silber — das sogenannte molekulare Silber — von Salzsäure und Chlorzink vollständig befreit und schließlich getrocknet.

2. 1 Tl. frisch gefälltes, gereinigtes (s. unter b), gut ausgewaschenes Chlorsilber werde in einer Porzellanschale mit der fünffachen Menge einer Auflösung von kristallisiertem Natriumcarbonat (1 : 3) übergossen und als

dann das Gemisch mit 1 Tl. Traubenzucker einige Zeit gekocht. Das hierdurch reduzierte Silber scheidet sich in Gestalt eines grauschwarzen, feinen Pulvers ab, welches durch Auswaschen mit kochendem Wasser weiter zu reinigen ist.

Nach den im vorstehenden unter A, 1. und 2. beschriebenen Reduktionsmethoden resultiert das metallische Silber als ein grauschwarzes Pulver, welches wegen seiner feinen Verteilung sich sehr gut zur Darstellung von Silberpräparaten eignet. Dasselbe findet auch für organische Synthesen, sowie zur Herstellung von Verbandstoffen Verwendung. Will man das grauschwarze Metallpulver in eine zusammenhängende Masse überführen, so schmelze man es in einem unglasierten Porzellantiegel oder in einem Chamottetiegel mit etwa 5 Proz. entwässertem Borax und 0,5 Proz. trockenem Natriumnitrat.

B. Reduktion auf trockenem Wege. 5 Tle. gereinigten, trockenen Chlorsilbers werden innig mit 2 Tln. wasserfreien Natriumcarbonats, 2 Tln. Kaliumcarbonats und 1 Tl. Kaliumnitrat gemischt und das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Chamottetiegel oder in einen glühenden Tiegel von unglasiertem Porzellan eingetragen. Ist das Gemisch allmählich vollständig eingetragen, so rühre man die ruhig schmelzende Masse mit dem Rohre einer Tonpfeife wiederholt um, lasse alsdann das metallische Silber sich am Boden des Tiegels ansammeln und lasse die Schmelze schließlich langsam erkalten. Der Silberregulus ist durch Zerschlagen des Tiegels oder durch Aufweichen der Schmelze mit heißem Wasser davon zu trennen.

Handelt es sich um eine Aufarbeitung der Silberreste und Silberrückstände, welche sich allmählich in Gestalt von Chlorsilber usw. in den Laboratorien anzusammeln pflegen, so empfiehlt es sich, dieselben ebenfalls zunächst durch Kochen mit Königswasser in reines Chlorsilber überzuführen, und letzteres alsdann nach einer der im vorstehenden erörterten Methoden zu reduzieren.

Enthalten die Silberrückstände viel Brom- und Jodsilber, so empfiehlt es sich, diese Niederschläge nach dem Auswaschen zu trocknen und durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und Salpeter, oder durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge Cyankalium in metallisches Silber zu verwandeln. Auf nassem Wege läßt sich Brom- und Jodsilber nur unvollständig reduzieren. Derartige Silberrückstände sind daher gesondert von den Chlorsilberrückständen zu sammeln.

Silberhaltige Papiere, silberhaltige Gewebe usw. äschere man vor der Verarbeitung auf Silber zunächst ein. Zu diesem Zwecke tränke man dieselben zuvor mit verdünnter Salpeterlösung, trockne die Masse alsdann aus, um sie hierauf portionsweise in einen glühenden Tiegel einzutragen. Aus der schließlich zurückbleibenden Masse kann das Silber durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat und Salpeter (s. oben) gewonnen werden. Häufig läßt sich auch das Silber daraus durch Salpetersäure ausziehen und alsdann zur weiteren Verarbeitung zunächst in Chlorsilber überführen.

Eigenschaften. Das Silber ist im kompakten Zustande ein schön weißes, glänzendes, schweißbares Metall von großer Politurfähigkeit und hellem Klange. Das aus Silbersalzlösungen in feiner Verteilung abgeschiedene metallische Silber bildet dagegen ein grauschwarzes, bisweilen kristallinisches Pulver, welches nur unter dem Polierstahle oder beim Schmelzen Metallglanz annimmt. Beim Glühen organischer Silberverbindungen bleibt das Silber zum Teil als weißes

Pulver, zum Teil als glänzender Metallspiegel zurück. Das natür vorkommende Silber bildet zuweilen kleine Kristalle des reguli Systems, meist tritt es jedoch in mehr oder minder unregelmäßig zweigten, moosartigen Aggregaten, seltener in kompakten Massen Auch das auf hüttenmännischem Wege gewonnene Silber, ebenso aus Silbersalzlösungen abgeschiedene Metall, zeigt zuweilen Formen regulären Systems. Das Silber ist ein sehr guter Leiter für Wä und Elektrizität.

Im reinen Zustande ist das metallische Silber sehr weich. S Härte ist zwar größer als die des Goldes, jedoch geringer als die Kupfers. Vermöge seiner großen Dehnbarkeit läßt sich das Silbe sehr dünnen Blättchen auswalzen — Blattsilber — und zu feinem Drahte ausziehen. In sehr dünner Schicht (z. B. sehr d ausgeschlagenes Blattsilber oder dünne Silberspiegel) besitzt das Si eine weißviolette Farbe, und läßt es in dieser Gestalt das Licht violetter oder blaugrüner Farbe durch.

Das spezifische Gewicht des Silbers schwankt, je nachdem es gossen, destilliert oder geprägt worden ist, zwischen 10,424 und 10, Bei einer Temperatur, welche etwas über 1000° C liegt (nach Vi bei 954° C) schmilzt das Silber; bei intensiver Weißglut läßt es sic kleinen Quantitäten destillieren. Der Silberdampf besitzt eine hellb Farbe. Bei Ermittelung des spezifischen Gewichts des Silberdam fand v. Wartenberg Werte, welche darauf hinweisen, daß die Mol desselben in der Nähe des Siedepunktes nur ein Atom enth (vgl. S. 95).

Im geschmolzenen Zustande absorbiert das Silber Sauerstoff, sich jedoch damit chemisch zu verbinden. Ein Teil des absorbi Sauerstoffs wird daher im Momente des Erstarrens unter Zischen Spritzen wieder abgegeben — Spratzen des Silbers —, wäh ein anderer Teil in dem erkalteten Metalle eingeschlossen bleibt erst beim erneuten Erhitzen des letzteren zur Abgabe gelangt. Erscheinung des Spratzens tritt nicht ein, wenn man das Silber einer Schicht von Kohlenpulver schmilzt, oder wenn man es mit K legiert.

Von Luft, von Sauerstoff und von Wasser wird das Silber w bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze verändert [1]). In ozonhaltigen Atmosphäre bekleidet es sich jedoch mit einer dü Schicht von Silbersuperoxyd (vgl. S. 136). In schwefelwasserstoffhal feuchter Luft wird das Silber infolge der Bildung von Schwefel geschwärzt. Von Salzsäure und von verdünnter Schwefelsäure das kompakte Silber selbst beim Kochen nur sehr wenig angegr Bei Gegenwart von Kaliumpermanganat wird Silber durch luftha verdünnte Schwefelsäure gelöst. Etwas mehr als auf kompaktes S

[1]) Nach J. S. Stas wird Silber von reinem lufthaltigen Wasser, sowi lufthaltigem, mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure usw. angesäuertem V etwas oxydiert.

wirkt die Salzsäure auf fein verteiltes Silber ein. Stärker als die Einwirkung der Salzsäure ist die der Jodwasserstoffsäure, welche auch das kompakte Silber schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Jodsilber angreift.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Silber in der Wärme unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Silbersulfat: Ag^2SO^4. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an, indem Silbernitrat: $AgNO^3$, unter Entwickelung roter Dämpfe gebildet wird.

In einer Auflösung von wässeriger Chromsäure bedeckt sich das Silber mit einem dunkelroten Überzuge von Silberchromat. Dieses Verhalten des Silbers findet Verwendung, um echtes Silber von unechtem oder eine echte Versilberung von einer unechten zu unterscheiden.

Zu diesem Zwecke betupfe man den zu prüfenden Metallgegenstand mit einer etwas erwärmten, wässerigen Chromsäurelösung (1 : 10), oder mit einer Lösung von 1 Tl. Kaliumdichromat in einem Gemische von 10 Tln. Wasser und 2 Tln. englischer Schwefelsäure. Auf echtem Silber zeigt die betupfte Stelle sofort einen roten Überzug von Silberchromat, während bei unechtem Silber keine derartige Veränderung zu bemerken ist.

Echtes Silber erleidet ferner beim Betupfen mit Silbernitratlösung (1 : 10) keine Veränderung, wogegen auf unechtem Silber bald ein grauer oder brauner Fleck hervorgerufen wird.

Chlor, Brom, Jod wirken auf metallisches Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Bildung der entsprechenden Halogenverbindungen.

Von schmelzendem Kalium- oder Natriumhydroxyd, sowie von schmelzendem Salpeter wird das Silber nur sehr wenig angegriffen; Silbertiegel oder Silberkessel können daher zum Schmelzen dieser Verbindungen Verwendung finden.

In seinen Verbindungen tritt das Silber als ein einwertiges Element auf. Die Salze des Silbers sind zum Teil farblos, zum Teil gefärbt. Die in Wasser löslichen Silbersalze besitzen neutrale Reaktion und einen widrig-metallischen Geschmack. Dieselben sind giftig. Die in Wasser unlöslichen Silbersalze werden zum größten Teil von Salpetersäure gelöst. In Säuren unlöslich sind besonders die Halogenverbindungen des Silbers, das Chlor-, Brom- und Jodsilber, welche jedoch leicht durch eine Lösung von Natriumthiosulfat oder von Cyankalium gelöst werden.

Am Lichte oder in Berührung mit organischen Substanzen erleidet ein Teil der Silbersalze eine Zersetzung, indem sie infolge der Abscheidung von metallischem Silber eine dunklere Färbung annehmen.

Erkennung. Über die Erkennung des metallischen Silbers siehe oben. Die Verbindungen des Silbers kennzeichnen sich zunächst durch das Verhalten auf der Kohle. Schmilzt man dieselben, gemengt mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Cyankalium, mittels der Lötrohrflamme auf der Kohle, so resultiert ohne Beschlag ein glänzendweißes,

duktiles Korn von metallischem Silber, welches sich beim Betupfen m erwärmter Chromsäurelösung (s. oben) rot färbt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden a den sauren und alkalischen Lösungen der Silbersalze schwarzes Schwef silber: Ag^2S, ab, welches in verdünnten Säuren und in Schwefelalkali unlöslich ist. Kochende Salpetersäure löst es zu Silbernitrat.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Silbersalzlösung braunes Silberoxyd: Ag^2O, welches beim Erhitzen des Gemisches ei fast schwarze Farbe annimmt. Ammoniakflüssigkeit verursacht Silbersalzlösungen, welche freie Säuren enthalten, keine Fällung. neutraler Silberlösung wird durch wenig Ammoniak eine braune Fä lung von Silberoxyd bewirkt, welche sich jedoch in einem Übersch des Fällungsmittels, unter Bildung komplexer Silber-Ammoniakione $[NH^3.Ag]^{\cdot}$, wieder löst.

Kalium- und Natriumcarbonat scheiden aus Silberlösunge blaßgelbes Silbercarbonat: Ag^2CO^3, ab. In neutraler Silberlösung be wirkt Natriumphosphat einen gelben, Alkalioxalat eine weißen, Alkalichromat einen purpurroten, Alkaliarsenat eine rotbraunen, Alkaliarsenit einen gelben Niederschlag. In Salpeter säure, sowie in Ammoniakflüssigkeit lösen sich diese Niederschläg wieder auf.

Besonders charakteristisch für die Silbersalze ist das Verhalten, welches dieselben in neutraler oder in saurer Lösung gegen die Halogen wasserstoffsäuren und gegen die löslichen Halogenverbindungen zeigen: Salzsäure und lösliche Chlorverbindungen bewirken selbst in den verdünntesten Silberlösungen noch eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber: $AgCl$. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet sich diese Verbindung als ein weißer, am Lichte sich violett bis schwarz färbender, käsiger Niederschlag ab, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Cyankaliumlösung, sowie nach dem Auswaschen auch in Natriumthiosulfatlösung und einer konzentrierten Lösung von Quecksilberoxydnitrat. Auch in heißer Chlornatrium- und Chlorammoniumlösung ist das Chlorsilber löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung kann das Chlorsilber durch überschüssige Salpetersäure unverändert wieder abgeschieden werden.

Bromwasserstoff und lösliche Brommetalle scheiden aus Silbersalz lösungen gelblichweißes, am Lichte sich schwärzendes, käsiges Brom silber: $AgBr$, ab, welches unlöslich in verdünnten Säuren, schwer löslic in verdünnter, etwas leichter löslich in konzentrierter Ammoniakflüssig keit ist. In einer Lösung von Natriumthiosulfat und von Cyankaliu ist das Bromsilber nach dem Auswaschen leicht löslich.

Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle fällen aus den Lösung der Silbersalze gelbes, am Lichte sich nur langsam veränderndes, käsig Jodsilber, welches in verdünnten Säuren und in verdünnter Ammonia flüssigkeit unlöslich ist, sich aber in Natriumthiosulfat- und in Cya kaliumlösung nach dem Auswaschen leicht auflöst.

Kupfer, Zink, Magnesium, Cadmium, Eisen, Mangan, Blei, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon und Wismut scheiden aus Silberlösung das Silber als Metall ab. In gleicher Weise wirkt eine Auflösung von Eisenoxydulsulfat, von Kupferoxydulammoniak, von Kupferchlorürammoniak, von schwefliger und phosphoriger Säure usw. Aluminium wirkt nur sehr langsam auf Silberlösung metallabscheidend ein. Auch durch organische Verbindungen, z. B. Hydrochinon, Pyrogallol und andere Phenole, wird das Silber metallisch aus seinen Lösungen, welche jedoch neutral oder besser noch alkalisch sein müssen, ausgeschieden. Findet die Einwirkung hierbei in genügender Verdünnung statt, so scheidet sich das Silber häufig als ein spiegelnder Wandbelag — Silberspiegel — ab. In letzterer Weise wirken besonders die zur Klasse der Aldehyde gehörigen organischen Verbindungen, z. B. Acetaldehyd, Chloral, salicylige Säure, Zimtaldehyd, Benzaldehyd usw., ferner Ameisensäure, Weinsäure, Zuckersäure, Traubenzucker, Milchzucker usw.

Kolloidales Silber.

Durch M. Carey Lea sind mehrere allotrope Modifikationen des Silbers dargestellt worden, welche sich durch ihre Farbe, ihr Verhalten gegen Agenzien, sowie durch ihr niedriges spezifisches Gewicht von dem gewöhnlichen fein verteilten Silber unterscheiden:

I. Wasserlösliche, kolloidale Modifikation, nach Lea durch Mischen von 200 ccm wässeriger Silbernitratlösung von 10 Proz. mit einer Mischung aus 200 ccm Ferrosulfatlösung von 30 Proz., 280 ccm Natriumcitratlösung von 40 Proz. und 50 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 Proz. zu erhalten. Der entstandene, schön lila gefärbte Niederschlag ist nach dem Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe mit Ammoniumcitratlösung auszuwaschen. Nach E. A. Schneider wird das „kolloidale Silber" oder „Silberhydrosol" dargestellt, indem man eine Lösung von 30 g Eisenvitriol in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 36 g kristallisierten Natriumcitrats zu 140 ccm vermischt und diese Mischung unter Umrühren in 100 ccm einer Silbernitratlösung von 10 Proz. gießt. Nach dem Absetzen wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst abgegossen, der Niederschlag mit der Wasserstrahlluftpumpe abgesogen, alsdann in Wasser gelöst und diese Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol von neuem gefällt. Letztere Fällung werde nach dem Absetzen abermals abgesogen und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet. Trocken: ein metallglänzendes, blaugrünes Pulver; feucht: eine matt lila, blau oder grün gefärbte Masse, die sich in Wasser (2 : 100) mit tiefroter Farbe löst, durch Salzlösungen aber wieder abgeschieden wird. Silbergehalt: 97,2 Proz. — Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung des „kolloidalen Silbers" graues, schwammiges Silber aus, dem wechselnde Mengen von Chlorsilber beigemischt sind. Auch durch kleine Mengen von Chlornatrium und von anderen Salzen findet diese Umwandlung und Abscheidung statt. Die Gegenwart von Eiweißsubstanzen verhindert, bzw. verzögert diese Abscheidung. Von Mineralsäuren sind, je nach ihrer Stärke, kleinere oder größere Mengen erforderlich, um das kolloidale Silber in unlösliches, molekulares Silber umzuwandeln.

Das „kolloidale Silber" wird wegen seiner antiseptischen Eigenschaften zur Herstellung von Verbandstoffen und von Verbandsalben empfohlen.

II. Wasserunlösliche Modifikation, durch Fällung der Lösu von I. durch Salzlösungen zu erhalten. Trocken: metallglänzendes, bla grünes Pulver; feucht: tief rotbraune oder blauschwarze Masse. Silbergehal 97,2 Proz.

III. Goldähnliche Modifikation, zu erhalten durch Zusatz ein Gemisches aus 107 ccm Ferrosulfatlösung von 30 Proz., 200 ccm Seignett salzlösung von 20 Proz. und 800 ccm Wasser zu einer Mischung aus 200 cc Silbernitratlösung von 10 Proz., 200 ccm Seignettesalzlösung von 20 Proz. u 800 ccm Wasser. Hierbei fällt zunächst ein rötlich glänzendes, dann schwar blau werdendes Pulver nieder, welches auf dem Filter braune und beim fr willigen Trocknen auf Uhrgläsern eine beständige, goldähnliche Fart annimmt. Silbergehalt: 97,8 Proz.

Durch Hitze, Druck und durch Elektrizität gehen diese allotrope Silbermodifikationen in gewöhnliches graues, bezüglich in weißes Silber übe Beim Erhitzen auf 100 bis 200° C entsteht jedoch zunächst eine hell gold gelb gefärbte Modifikation.

Als **Lysargin** wird ein kolloidales, 80 bis 85 Proz. Ag enthaltende Silberpräparat bezeichnet, welches mit Hilfe der von C. Paal entdeckten durch Einwirkung von Natronlauge auf Hühnereiweiß gebildeten Lysalbinsäure und Protalbinsäure für arzneiliche Zwecke dargestellt wird. Dasselbe bildet stahlblau glänzende Lamellen, welche sich leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser lösen. In Alkohol ist das Lysargin fast unlöslich. Durch Alkalien wird wässerige Lysarginlösung nicht gefällt, wohl aber durch Säuren; der hierdurch erzeugte braune Niederschlag löst sich in Alkalien leicht wieder auf. Salze rufen erst bei hoher Konzentration Fällungen hervor, die bei kurzer Einwirkung, nach dem Auswaschen, sich wieder in Wasser lösen. Im zerstreuten Tageslicht sind die wässerigen Lysarginlösungen beständig. Dieselben vertragen auch Kochtemperatur, so daß sie sich hierdurch sterilisieren lassen.

Um den Nachweis des Silbers bei Gegenwart organischer Substanzen, z. B. in Geweben, in Haaren, in Papieren usw. zu führen, äschere man die zu untersuchenden Gegenstände ein, koche den Rückstand mit etwas Königswasser, dampfe zur Trockne ein und digeriere die schließlich verbleibende Masse mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (1 : 5). Etwa vorhandenes Silber wird hierbei in Chlorsilber übergeführt und dieses von der Lösung des Ammoniumcarbonats aufgelöst. Fügt man daher zu letzterer Lösung, nach der Filtration, Salpetersäure im Überschuß, so scheidet sich das gelöste Chlorsilber als weiße Trübung oder als weißer, käsiger Niederschlag in charakteristischer Weise wieder ab. Das ausgeschiedene Chlorsilber kennzeichnet sich ferner als solches durch die Veränderung, welche es im Licht erleidet, durch die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, sowie durch die Löslichkeit in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung (nach dem Auswaschen mit Wasser).

Silberflecke kennzeichnen sich leicht in folgender Weise:

a) Die Flecke sind schwarz gefärbt und verschwinden nicht beim Betupfen mit Salzsäure.

b) Man betupfe sie mit erwärmter Chromsäurelösung (s. S. 1095). Die ursprüngliche schwarze Farbe der Flecke geht, wenn dieselbe von Silber herrührt, allmählich infolge der Bildung von Silberchromat in Rot über, und der Fleck ist alsdann in Ammoniakflüssigkeit löslich.



c) Nach dem wiederholten Betupfen mit Jodtinktur lösen sich die Silberflecke, infolge der allmählichen Umwandlung des Silbers in Jodsilber, in Natriumthiosulfatlösung auf. Schwefelammonium scheidet alsdann aus dieser Lösung Schwefelsilber aus, welches nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Lösen in erwärmter Salpetersäure weiter zu kennzeichnen ist.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

Die quantitative Bestimmung des Silbers in den Verbindungen oder Legierungen desselben kann auf gewichtsanalytischem und auf maßanalytischem Wege zur Ausführung gelangen.

a) Gewichtsanalytisch. Das Silber pflegt gewöhnlich in Gestalt von Chlorsilber zur Wägung gebracht zu werden. Zu diesem Behufe versetze man die erwärmte verdünnte Silberlösung mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion, und füge alsdann so lange Salzsäure zu, als hierdurch noch eine Fällung hervorgerufen wird. Nach dem vollständigen Absetzen werde die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert, und letzteres, wie S. 160 erörtert ist, zur Wägung gebracht. Die Berechnung der auf diese Weise dem Gewicht nach ermittelten Menge Chlorsilbers auf Silber geschieht nach dem Ansatz:

$$\underset{(143,5)}{AgCl} : \underset{(108)}{Ag} = \text{gefundene Menge } AgCl : x.$$

Die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, ebenso die Legierungen des Silbers sind vor der Überführung in Chlorsilber in Salpetersäure zu lösen. Das in Salpetersäure unlösliche Brom- und Jodsilber kann entweder als solches gewogen werden (s. S. 269 und 282), oder man kann dieselben durch Erhitzen in einem trockenen Chlorstrom in Chlorsilber überführen (s. S. 269).

In dem Silberoxyd, in dem Silbercarbonat, sowie in den meisten organischen Silbersalzen pflegt die Bestimmung des Silbergehalts durch vorsichtiges Glühen jener Verbindungen, wobei schließlich metallisches Silber zurückbleibt, welches man direkt wägen kann, zur Ausführung zu gelangen.

b) Maßanalytisch. Um das Silber auf maßanalytischem Wege zu bestimmen, bediente man sich früher einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt, welche man der zu bestimmenden Silberlösung unter stetem Umschütteln so lange zufließen ließ, als hierdurch noch eine Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wurde. Aus der hierzu verbrauchten Kochsalzmenge berechnete man alsdann die Menge des vorhandenen Silbers.

Bequemer als jene, von Gay-Lussac angegebene Methode, bei der die Endreaktion nur schwierig zu erkennen ist, ist das Silberbestimmungsverfahren von Volhard, unter Anwendung einer dem Wirkungswert nach bekannten Lösung von Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium). Die Anwendung einer derartigen Schwefelcyanammoniumlösung zur Titration von Silber beruht auf dem Umstande, daß dieselbe in einer mit einem Eisenoxydsalz versetzten Silberlösung erst dann die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rotfärbung hervorruft, wenn alles Silber in Gestalt von Schwefelcyansilber: $AgCNS$, abgeschieden ist.

An Lösungen sind zu dieser Bestimmungsmethode erforderlich:

1. Eine Lösung von 8 g Rhodanammonium (ungefähr gewogen) in 1 Liter Wasser, deren Gehalt durch Einstellung gegen $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (s. unten) zu ermitteln ist: titrierte Rhodanammoniumlösung, oder bequemer eine $^1/_{10}$-Normal-Rhodanamr[illegible]sung, welche im Liter 7,6 g Rhodanammonium: $CNS.NH^4$, en

2. Eine verdünnte Lösung von Eisenoxydsulfat (1 Tl. *Liquor ferri sulphurici oxydati*: 19 Tle. Wasser, oder besser von 1 Tl. Eisenalaun: 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure und 8 Tle. Wasser).

3. Eine $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung, welche im Liter 17 g reinen Silbernitrats oder 10,8 g metallischen Silbers, bzw. in 1 ccm 0,0108 g Ag enthält (s. dort).

Um den Wirkungswert der titrierten Rhodanlösung festzustellen, bringe man 10 ccm obiger $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (0,17 g $AgNO^3$ = 0,108 g Ag) in ein Becherglas, füge etwa 1 ccm Eisenlösung und alsdann unter stetem Umschwenken so viel Rhodanlösung zu, bis eine dauernde blasse Rotfärbung der Flüssigkeit eintritt. Die Menge der hierzu verbrauchten Rhodanlösung entspricht mithin 0,108 g metallischen Silbers.

Angenommen, es seien hierzu 9 ccm Rhodanlösung erforderlich gewesen, so entspricht je 1 ccm dieser Rhodanlösung 0,012 g metallischen Silbers:

$$9 : 0,108 = 1 : x; \quad x = 0,012.$$

Zur Herstellung der $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung ist obige Rhodanlösung noch so weit mit Wasser zu verdünnen, daß 10 ccm derselben 10 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung genau entsprechen (in obigem Falle würde zu je 9 ccm noch 1 ccm Wasser zu setzen sein). 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung entspricht somit 0,0108 g metallischen Silbers oder 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung.

Behufs Titrierung des Silbers löse man eine genau gewogene Menge der silberhaltigen Substanz oder der zu untersuchenden Legierung in Salpetersäure auf, verjage die salpetrige Säure durch Erwärmen, verdünne die Lösung mit Wasser, füge 1 ccm Eisenoxydsalzlösung zu und lasse zu dem Gemisch unter stetem Umschwenken so lange von der Rhodanlösung zufließen, bis eine dauernde blasse Rotfärbung eintritt. Durch Multiplikation der Zahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung mit 0,0108, bzw. der titrierten Rhodanlösung mit 0,012 (unter obiger Annahme) ergibt sich alsdann der Silbergehalt der untersuchten Substanz.

Die Titration mit Schwefelcyanammoniumlösung ist ohne Anwendung von Wärme und bei Abwesenheit von salpetriger Säure auszuführen.

Beispiel. Angenommen, es sei ein 20-Pfennigstück im Gewicht von 1,168 g in Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, hiervon 25 ccm in obiger Weise titriert und es seien hierzu 24,35 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung, bzw. 21,9 ccm obiger titrierten Rhodanlösung verbraucht worden, so ergibt sich der Silbergehalt jener Münze als

$$4 \times 24,35 \times 0,0108 = 1,0512, \text{ bzw. } 4 \times 21,9 \times 0,012 = 1,0512$$

entsprechend 90,0 Proz.:

$$1,168 : 1,0512 = 100 : x; \quad x = 90,0.$$

Da die Anwesenheit von Salpetersäure, sowie die von Kupfer, Blei, Cadmium, Wismut, Zink, Eisen, Mangan die Anwendung des Schwefelcyanammoniums zur Titrierung von Silber nicht hindert, so empfiehlt sich dieses Verfahren besonders zur leichten und sicheren Bestimmung des Silbergehalts — Feingehalts — von Legierungen usw. Der Kupfergehalt der zu bestimmenden Legierungen kann sogar bis zu 70 Proz. steigen, ohne daß dadurch die Genauigkeit der Silberbestimmung mittels Schwefelcyanammoniumlösung beeinträchtigt wird. Sinkt der Silbergehalt einer Legierung unter 30 Proz., so fälle man das Silber aus der salpetersauren Auflösung derselben durch einen Überschuß von Rhodanlösung, wasche das ausgeschiedene Rhodansilber aus, löse es in wenig konzentrierter Schwefelsäure, unter Zusatz

iger Tropfen Salpetersäure, in der Wärme auf, verdünne die Lösung und riere dieselbe, nach Zusatz von Eisenoxydsalz, wie gewöhnlich mit Rhodanung.

Die im vorstehenden beschriebene Bestimmungsmethode des Silbers rch Rhodanammoniumlösung kann auch zur Titration der Chloride in urer Lösung dienen. Zu diesem Zweck versetze man die bezügliche sung mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung, so daß ein Derschuß davon vorhanden ist, füge dann 1 ccm Eisenoxydsalzlösung zu d ermittele den Überschuß an Silbernitrat, ohne das gebildete Chlorsilber zufiltrieren, durch sofortige Rücktitration mit titrierter oder mit $_0$-Normal-Rhodanammoniumlösung. Von letzterer füge man unter fortihrendem Umschwenken so viel zu, bis eine hellgelbbräunliche rbung eintritt, eine Färbung, die beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit wa 10 Minuten lang bestehen bleibt. Da bei dieser Titration nicht die blutte Eisenrhodanidfärbung als Endreaktion auftritt, auch keine Vermehrung r gelbbräunlichen Färbung durch weiteren Zusatz von Rhodanlösung berkt wird, so ist einige Aufmerksamkeit und auch eine gewisse bung zur scharfen Erkennung der Endreaktion erforderlich.

Da die blutrote Färbung des Eisenrhodanids nur nach Entfernung des llorsilbers auftritt, so ist es zur Titration der Chloride in saurer Lösung veckmäßiger, wenn man die zu titrierende, chloridhaltige Lösung in iem 100 ccm-Kolben mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$-Normal-Silbersung im Überschuß versetzt, die Mischung dann mit Wasser bis zur arke auffüllt und dieselbe nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter ein trockenes Gefäß filtriert. Von dem klaren Filtrat messe man dann ccm (entsprechend der Hälfte der angewendeten Menge) ab, füge 1 ccm senoxydsalzlösung zu und titriere den Überschuß an Silbernitrat mit $_0$-Normal-Rhodanammoniumlösung (bis zur bleibenden blassen Rotfärbung) rück.

Angenommen, man habe 10 ccm einer chlorhaltigen Flüssigkeit (z. B. arn, s. unten) in einen 100 ccm-Kolben gebracht, nach dem Ansäuern mit lpetersäure 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zugefügt, hierauf die Mischung zur Marke aufgefüllt und von dem Filtrat 50 ccm zur Titration verndet. Hierzu seien 1,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung erforderlich gewesen.

Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberratlösung entspricht (siehe oben), so sind zur Ausfällung des Chlors für ccm obiger Flüssigkeit 5 — 1,3 = 3,7, bzw. für die ganze Menge von) ccm 7,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung erforderlich gewesen. Da nun cm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung 0,00355 g Chlor entspricht, so enthielten ie 10 ccm der untersuchten chlorhaltigen Flüssigkeit

$$7,4 \times 0,00355 = 0,02627 \text{ g Cl.}$$

Zur maßanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn verze man nach Arnold 10 ccm davon in einem 100 ccm-Kolben mit Saltersäure bis zur stark sauren Reaktion, füge dann 1 bis 2 ccm Eisenoxydzlösung und drei bis vier Tropfen konzentrierter Kaliumpermanganatlösung (zur Beseitigung der durch die Salpetersäure hervorgerufenen Färbung) d schüttele die Mischung um, bis die rote Farbe des Permanganats in eingelb übergegangen ist. Hierauf setze man $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung im berschuß zu, fülle die Mischung auf 100 ccm auf und verfahre, wie oben örtert ist.

Bei schwefelreichem Harn (Hundeharn) wende man nach Salkowski f 10 ccm Harn 10 ccm Salpetersäure von 30 Proz. an, um die Bildung von hwefelsilber zu vermeiden.

Anwendung. Das reine Silber findet eine Verwendung Darstellung von Silberpräparaten zu pharmazeutischen, chemis und photographischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Blattsi und von chemischen Gerätschaften (Tiegeln, Kesseln). Zu letzt eignet es sich besonders, da es nicht wie Glas, Porzellan und Pl von schmelzenden Ätzalkalien oder von schmelzendem Salpeter gegriffen wird.

Das zu Schmuckgegenständen, Münzen, Eßgeräten usw. verarbei Silber ist nie chemisch rein, sondern stets mit Kupfer legiert, da reine Metall infolge seiner Weichheit sich zu leicht abnutzen wü Ein Zusatz von Kupfer macht das Silber härter, zäher, klingender dabei leichter schmelzbar und zum Gießen geeignet.

Das Silber läßt sich mit dem Kupfer in allen Verhältnissen legier Die Farbe derartiger Legierungen ist bis zu $^{1}/_{8}$ Kupfergehalt e weiße, bei noch höherem Kupfergehalt eine mehr rötliche. Die zur H stellung von Münzen, Schmuckgegenständen, Eßgeräten usw. verw deten Legierungen müssen einen bestimmten, in den meisten Länd gesetzlich geregelten Silbergehalt — **Feingehalt** — haben. Der Fe gehalt der Silberlegierungen wurde früher nach der Anzahl von Lot bestimmt, welche eine Mark Silber enthielt (eine Mark = 16 L ein Lot = 18 Grän), während gegenwärtig der Feingehalt der Silb legierungen meist in Tausendteilen angegeben wird. So hat z. B. ei aus 3 Tln. Silber und aus 1 Tl. Kupfer bestehende Legierung ein Feingehalt von 12 Lot (12lötig) oder einen solchen von 0,750 od 750 Tausendteilen.

Der Feingehalt des zur Verarbeitung benutzten Silbers (Probesilber ist in den verschiedenen Ländern ein verschiedener. Die Silbermünzen d Deutschen Reiches, sowie die größeren Silbermünzen Österreichs, Fran reichs, Italiens, Belgiens, Portugals, Spaniens und der Schweiz haben eine Feingehalt von 0,900, d. h. in 1000 Tln. derselben sind 900 Tle. Silber en halten. Die kleineren Silbermünzen Österreichs, Frankreichs usw. habe einen geringeren Feingehalt, dagegen ist der Feingehalt der englische Münzen ein höherer, nämlich 0,925, d. h. 1000 Tle. derselben enthalte 925 Tle. Silber.

Zur Herstellung von Silbergeräten wurde früher in Deutschland mei eine 12lötige Legierung, entsprechend einem Feingehalt von 0,750, verwendet Nach dem Gesetz vom 16. Juni 1884, welches seit dem 1. Januar 1888 i Kraft ist, darf zur Herstellung von **Silbergeräten** (Löffeln, Tafelgerät usw nur Silber von mindestens 0,800 Feingehalt verwendet werden. **Schmuck gegenstände** dürfen dagegen von jedem Feingehalt angefertigt werden jedoch ist der Silbergehalt, ebenso wie bei den Silbergeräten, darauf durc einen Stempel mit Firma anzugeben. Der hierdurch angegebene Feingeha darf bei massiven Geräten nur um 8, bei massiven Schmuckgegenstände nur um 10 Tausendteile von der Stempelangabe abweichen. In Österreic beträgt der Feingehalt der Silbergeräte 0,820, in Frankreich 0,800 bis 0,950 in England 0,925.

Die älteren Silbermünzen, wie z. B. die Kronentaler, die Laubtaler die Brabanter Taler usw., sind meist silberreicher als die neueren Münzen Erstere enthalten neben Silber und Kupfer stets kleine Mengen von Gold

Platin und Palladium. Letztere Metalle finden sich meist auch in allem Silber, welches nicht zuvor in den Scheideanstalten (s. unter Gold) zur Verarbeitung gekommen ist. Die deutschen Silbermünzen enthalten außer Silber und Kupfer noch kleine Mengen von Wismut (bis 0,5 oder 0,6 Proz.).

Den Kupfer-Silberlegierungen erteilt man meist im verarbeiteten Zustande einen stärkeren Glanz und das Ansehen von reinem Silber durch das sogenannte Weißsieden. Diese Operation besteht darin, daß das Kupfer der Legierung durch Erhitzen zur Rotglut oberflächlich oxydiert, und alsdann das so gebildete Kupferoxyd durch Kochen der Legierung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure entfernt wird. Auf diese Weise bildet sich auf der Oberfläche der weißgesottenen Legierungen eine matte Schicht von reinem Silber, die durch Polieren wieder glänzend gemacht wird.

Als oxydiertes Silber bezeichnet man Silber, welches durch Bestreichen mit Schwefelkaliumlösung braun gefärbt ist. Zur Herstellung des Tula- oder Niellosilbers wird eine Legierung von 15 Tln. Silber, 90 Tln. Kupfer und 150 Tln. Blei mit 15 Tln. Salmiak und 750 Tln. Schwefel erhitzt, bis der Schwefelüberschuß verflüchtigt ist. Als Argent Ruolz findet zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen eine sehr widerstandsfähige Legierung aus 20 bis 40 Proz. Silber, 30 bis 60 Proz. Kupfer und 20 bis 35 Proz. Nickel Verwendung.

Um den Feingehalt einer Silberlegierung zu ermitteln, bediente man sich früher des Verfahrens der Cupellation. Zu diesem Zweck schmolz man eine gewogene Menge der zu prüfenden Legierung bei Luftzutritt mit etwas reinem Blei in einem aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche gefertigten Schälchen (Cupelle), welches in einem Muffelofen stark erhitzt wurde. Hierbei werden Kupfer und die sonst etwa vorhandenen fremden Metalle oxydiert. Die gebildeten Oxyde lösten sich in dem gleichzeitig entstandenen Bleioxyd auf und zogen sich allmählich in die poröse Masse der Cupelle ein, so daß schließlich reines Silber zurückblieb, welches gewogen wurde.

Bequemer und genauer als durch die Methode der Cupellation geschieht die Bestimmung des Silbergehalts einer Legierung auf maßanalytischem Wege mittels des Verfahrens von Volhard (siehe oben), sowie durch Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Versilberung.

Gegenstände, welche aus Kupfer, Neusilber, Messing und ähnlichen Legierungen hergestellt sind, werden häufig versilbert, d. h. mit einer dünnen Silberschicht überzogen, um denselben das Ansehen und die Eigenschaften des Silbers zu geben. Diese Versilberung kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen:

a) Durch Plattieren. Um ein Kupferblech usw. auf mechanischem Wege mit einer Silberschicht zu überziehen, bestreicht man zunächst die sorgfältig gereinigte Oberfläche desselben mit einer Auflösung von Silbernitrat, um auf diese Weise eine dünne Silberschicht zu bilden, und vereinigt die letztere alsdann mit dünnem Silberblech in der Glühhitze durch Pressen zwischen Walzen: silberplattierte Waren.

b) Feuerversilberung. Diese Methode der Versilberung besteht darin, daß man auf die durch Säuren sorgfältig gereinigten Gegenstände ein Silberamalgam oder ein Gemenge aus 1 Tl. gefällten Silbers, 4 Tln. Kochsalz, 4 Tln. Salmiak und $^1/_4$ Tl. Quecksilberchlorid aufträgt und alsdann die betreffenden Gegenstände schwach glüht.

c) Kalte Versilberung. **Die zu versilbernden Gegenstände (B**
meter- und Thermometerskalen) werden mit einem Gemisch aus 1 Tl. fr
gefällten Chlorsilbers, 1 Tl. Kochsalz, 1 Tl. Schlämmkreide und 3 Tln. P
asche feucht eingerieben, bis sie genügend stark versilbert sind. Auch du
Einreiben mit einem Gemisch von 1 Tl. Silbernitrat, 3 Tln. Cyankalium
wenig Wasser läßt sich eine kalte Versilberung erzielen.

d) Auf nassem Wege. **Zur sogenannten nassen Versilberung**
Silbersud — **kocht man die mit Salpetersäure gebeizten Metallgegenstä**
mit einer wässerigen Lösung von 1 Tl. Chlorsilber, 4 Tln. Chlornatri
und 4 Tln. Weinstein, oder mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natri
thiosulfatlösung, und reibt alsdann die versilberten Gegenstände mit Schlän
kreide trocken.

e) Galvanische Versilberung. **Die gebräuchlichste Methode**
Versilberung ist gegenwärtig die auf galvanischem Wege. Die Ausführ
dieser Art von Versilberung geschieht in einer ähnlichen Weise, wie
galvanische Verkupferung (s. S. 991 und 992). Als Versilberungsflüssigk
dient hierbei eine Lösung von Cyansilber in überschüssigem Cyankali
(1 Tl. Silbernitrat in 50 Tln. destillierten Wassers gelöst und mit ei
Lösung von 5 Tln. Cyankalium in 20 Tln. destillierten Wassers verset
In diese Flüssigkeit senkt man die zu versilbernden Gegenstände ein u
verbindet dieselben mit dem negativen Pole einer galvanischen Batte
deren positiver Pol durch eine Silberplatte gebildet wird. In dem Maße, w
sich auf dem zu versilbernden Gegenstande Silber niederschlägt, löst s
die silberne, positive Polplatte auf, so daß die Versilberungsflüssigkeit ei
konstanten Silbergehalt behält. Ob die Versilberung glänzend oder m
erhalten wird, hängt von der Konzentration der Versilberungsflüssigkeit
Bei konzentrierter Lösung resultiert eine matte, bei verdünnter Lösung e
glänzende Versilberung.

Bei der galvanischen Versilberung handelt es sich um sogenan sekundäre Reaktionen. Das in der Versilberungsflüssigkeit enthaltene Cya silber-Cyankalium: $AgCN + KCN$ oder $KAg(CN)^2$, zerfällt zum T in die Ionen $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)^{2\prime}$, von denen sich bei der Einwirkung des g vanischen Stromes Kalium primär an der Kathode (—) abscheidet, währe das Anion $Ag(CN)^{2\prime}$ an die Anode (+) wandert. Das Kalium schei jedoch sofort aus der Verbindung $KAg(CN)^2$ Silber an der Kathode aus:

$$K + KAg(CN)^2 = 2\,KCN + Ag,$$

während das Anion $Ag(CN)^{2\prime}$ an der Silberanode wieder Silber zu Ag(auflöst, welches sich mit dem Cyankalium von neuem zu dem Doppelcya $KAg(CN)^2$ vereinigt. Da das Cyankalium somit bei diesem Prozeß st regeneriert wird, so vermag dasselbe in gegebener Menge die Silberan allmählich vollständig zu lösen. Es ist jedoch nötig, die Versilberun flüssigkeit in Bewegung zu halten, um eine Anhäufung des Cyankaliu an der Kathode, welche die Silberabscheidung hindern würde, zu v hindern.

Eine noch einfachere Art der galvanischen Versilberung ist (Versilberung durch Kontakt, wobei man die zu versilbernden Meta gegenstände in obiger Versilberungsflüssigkeit nur mit metallischem Zi berührt.

Versilberung von Glas.

Wie bereits oben erwähnt, besitzen verschiedene organische Stoffe die genschaft, aus einer alkalischen Silberlösung das Metall in Gestalt eines lberspiegels, d. h. als glänzende, an dem Glase fest haftende, zusammenıngende Schicht, abzuscheiden. Man benutzt dieses Verhalten zur Herıllung der Silberspiegel, d. h. von Spiegeln, welche anstatt mit Zinnamalım mit einer dünnen Schicht Silber belegt sind.

Das von Liebig empfohlene Verfahren der Versilberung von Glas ist lgendes: Als Versilberungsmischung (A) dient ein Gemenge aus: 0 Vol. Ammoniaklösung, 140 Vol. Silbernitratlösung (1 : 10 bereitet), 750 Vol. ılorfreier Natronlauge (1,05 spezif. Gew.). Die Ammoniaklösung wird reitet, entweder, indem man chlorfreie Salpetersäure mit Ammoniumırbonat neutralisiert und die Flüssigkeit bis zum spezif. Gew. 1,115 verinnt, oder, indem man 242 g Ammoniumsulfat in Wasser löst und die Lösung ıf 1200 ccm verdünnt.

Wendet man Ammoniumsulfatlösung an, so muß dieselbe in die Silbersung eingegossen und dann dem Gemisch die Natronlauge in kleinen engen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit ist nach der Klärung mit einem eber klar abzuziehen.

Die Reduktionsflüssigkeit (B) besteht aus 1 Vol. Zuckerlösung, Vol. Kupferlösung und 8 Vol. Wasser. Die Zuckerlösung wird bereitet ırch Auflösen von 50 g weißen Kandiszuckers in Wasser zu einem dünnen rup, einstündiges Kochen des letzteren mit 3,1 g Weinsäure und Verdünnen r Lösung mit Wasser auf 500 ccm. Zur Darstellung der Kupferlösung ergießt man 2,857 g trockenes Kupfertartrat mit Wasser, setzt tropfenweise atronlauge zu, bis sich das blaue Pulver gelöst hat, und verdünnt alsdann ıf 500 ccm.

Bei der Versilberung werden die frisch polierten Gläser in Kästen ihenweise, je zwei zusammengelegt, vertikal eingesetzt und alsdann die ästen mit Versilberungsflüssigkeit angefüllt. Letztere stellt man dar, indem an 50 Vol. Versilberungsmischung (A) mit 250 bis 300 Vol. Wasser von bis 28° C in einem besonderen Gefäße verdünnt und alsdann 10 Vol. der eduktionsflüssigkeit (B) zumischt. Die zu versilbernden Gläser bleiben in eser Flüssigkeit bei 20 bis 28° C so lange stehen, bis der Silberüberzug die wünschte Dicke erlangt hat. Alsdann läßt man die Spiegel abtropfen, äscht sie mit destilliertem Wasser von 20 bis 28° C ab und überzieht sie ıch dem Trocknen zunächst mit alkoholischer Schellacklösung, dann mit rselben Lösung unter Zusatz eines indifferenten Farbstoffes (Chromgelb, ker). Nach dem Reinigen der Vorderseite ist der Spiegel dann zum Geauche fertig.

R. Kayser empfiehlt zur Herstellung der Silberspiegel folgende üssigkeiten: I. Silberlösung. 10 g Silbernitrat werden in 50 ccm Wasser löst, die Lösung wird mit reinem Salmiakgeist bis zur Klärung und dann it Silbernitratlösung (1 : 5) bis zur schwachen Opaleszenz versetzt. Nach r Verdünnung mit Wasser zu 1000 ccm läßt man absetzen. II. Redukonsflüssigkeit. Die Lösung von 20 g Seignettesalz und 20 g Kandiscker in 200 ccm destillierten Wassers wird mit einer Lösung von 4 g Silbertrat in 20 ccm Wasser gemischt, dann $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten ıd hierauf sofort mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm verdünnt.

Zur Versilberung mischt man gleiche Volume der klaren Lösungen und II. und gießt diese Mischung rasch auf die Oberfläche der zu ver-

silbernden, frisch polierten Gläser. Nach 15 bis 20 Minuten ist dann Versilberung beendet.

Gläser zu optischen Zwecken werden in horizontaler Lage, so daß die Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit nur berühren, versilbert.

Um nichtmetallische Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Knochen, Sei Wolle, Leder usw., zu versilbern, bestreicht man dieselben abwechselnd einer gesättigten Lösung von Pyrogallussäure und einer Lösung von Silb nitrat (1 : 50), bis die anfänglich schwarze Farbe in die helle Silberfa übergegangen ist.

Blattsilber.

Argentum foliatum.

Wie bereits im vorstehenden erwähnt, zeichnet sich das Silb durch eine große Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu äußer dünnen Blättchen ausschlagen läßt. Das Blattsilber, welches zu Versilbern von Pillen usw. Verwendung findet, wird durch Ausschlag von nahezu reinem Metall, zuletzt zwischen Goldschlägerhäutchen (d äußeren feinen Haut vom Blinddarm des Rindes) dargestellt.

Das Blattsilber bilde sehr dünne, glänzende Blättchen, welche vo fremden Metallen möglichst frei sind.

Prüfung. Das Blattsilber löse sich in Salpetersäure von 25 Proz. z einer farblosen Flüssigkeit vollständig auf. Unechtes, aus zinkhaltiger Zinn folie bestehendes Blattsilber würde hierbei in unlösliche Metazinnsäure ver wandelt werden.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak werde die salpetersaur Lösung des Blattsilbers nicht bläulich gefärbt: Kupfer. Eine hierbei ein tretende weiße Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei oder Wismut bzw. von Aluminium hin.

Die durch Schwefelwasserstoff oder durch Salzsäure von Silber befreite Auflösung des Blattsilbers werde durch Schwefelammonium nicht ver ändert: Zink.

Verbindungen des Silbers.

Halogenverbindungen.

Das Silber vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor teils direkt, teils indirekt zu Verbindungen von der Zusammensetzung Agh (h = Cl, Br, J, F). Das Chlor-, Brom- und Jodsilber entstehen durch Fällung von Silbernitratlösung mit Chlor-, Brom- und Jodkalium. Das Chlor und das Fluor liefern je mit dem Silber noch eine zweite halogenärmere, wenig beständige Verbindung, ein Silbersubchlorid: Ag^2Cl, bzw. ein Silbersubfluorid: Ag^2F (siehe S. 1111).

Chlorsilber: AgCl.

Molekulargewicht: 143,5 *(142,3 H = 1).*

(In 100 Tln., Ag: 75,26, Cl: 24,74.)

Syn.: *Argentum chloratum, Argentum chloratum Rademacheri*, Silberchlorid, Hornsilber.

Geschichtliches. Die Darstellung des Chlorsilbers ist zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. näher beschrieben worden. Wegen

seiner weißen Farbe bezeichneten es die Alchemisten als *Lac argenti*, wegen seiner hornartigen Beschaffenheit nach dem Schmelzen auch als *Luna cornea*. Eine arzneiliche Anwendung fand das Chlorsilber durch Rademacher.

Das Chlorsilber findet sich in Mexiko, Chile, Peru, am Harz, bei Freiberg usw. als Mineral, welches Silberhornerz, Hornsilber oder Kerargyrit genannt wird. Dasselbe bildet kleine Kristalle des regulären Systems oder perlgraue, wachsähnliche Massen. Auch im Meerwasser ist das Chlorsilber in sehr kleiner Menge enthalten.

Künstlich wird das Chlorsilber erhalten durch direkte Vereinigung von Chlor und Silber, oder durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit Salzsäure und Auswaschen des dabei entstehenden käsigen Niederschlages. Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf glühendes Silber wird Chlorsilber gebildet, wogegen wässerige Salzsäure das Silber nur oberflächlich in Chlorsilber verwandelt.

Darstellung. Um reines Chlorsilber darzustellen, setze man unter Umrühren zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat so lange Salzsäure, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Man erhält so einen weißen, käsigen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen oder beim Schütteln eine mehr oder minder pulverige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Die Darstellung des Chlorsilbers ist bei Abschluß des Lichtes zur Ausführung zu bringen.

Über die Darstellung von reinem Chlorsilber s. auch S. 1092.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet das künstliche Chlorsilber ein weißes, amorphes, in Wasser und in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlösliches Pulver vom spezif. Gew. 5,5. Je nach den Bedingungen, unter denen das Chlorsilber abgeschieden wird, bildet es im Äußeren und in der Lichtempfindlichkeit verschiedene Modifikationen: einen käsig-flockigen, pulverigen, körnig-schuppigen, gallertartigen Niederschlag. Bei 487° C schmilzt das Chlorsilber zu einer hornartig erstarrenden Masse.

Auf der nahezu vollständigen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und verdünnten Säuren, namentlich in verdünnter Salpetersäure, beruht der qualitative und quantitative Nachweis des Silbers in Gestalt von Chlorsilber, ebenso der des Chlors in der Salzsäure und den Chlormetallen.

Frisch gefälltes, mit kaltem Wasser ausgewaschenes Chlorsilber ist in kochendem Wasser etwas löslich (1 Liter löst 0,0017 g), dagegen ist es unlöslich, sobald es durch Auswaschen mit heißem Wasser körnige Beschaffenheit angenommen hat. In Wasser, welches 0,01 Proz. Silbernitrat enthält, ist das Chlorsilber ebenfalls fast unlöslich, dagegen wird es von konzentrierter Silbernitratlösung sehr beträchtlich gelöst; durch Zusatz von viel Wasser wird das Chlorsilber aus letzterer Lösung wieder abgeschieden. In konzentrierter Salzsäure, in den konzentrierten Lösungen der Chlorverbindungen der Alkalimetalle und in der des Chlorammoniums ist das Chlorsilber etwas löslich. In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Chlorsilber unter Bildung komplexer Silber-Ammoniakionen $[NH^3Ag]^{\cdot}$ leicht auf (1 g erfordert 17 ccm von 0,959 spezif. Gew.); beim Verdunsten dieser Lösung bei Lichtabschluß scheidet es sich in glänzenden Oktaëdern wieder ab. Auch in Piperidin ist das Chlorsilber in der Wärme reichlich löslich. Durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung letzterer Lösungen wurde die Molekularformel des Chlorsilbers annähernd zu $(AgCl)^3$ ermittelt (Ferchlandt). Bei 1735° C fanden dagegen

Das durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mittels Bromkalium und Auswaschen des käsigen Niederschlages bereitete Bromsilber bildet eine gelblichweiße, amorphe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche Masse vom spezif. Gew. 6,39 bis 6,52, welche aus heißer Bromwasserstoffsäure in Oktaëdern kristallisiert. Bei 420° C schmilzt das Bromsilber zu einer rötlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse vom spezif. Gew. 6,32 bis 6,49 erstarrt.

Das gefällte Bromsilber erleidet ähnlich wie das Chlorsilber am Lichte eine Schwärzung, wogegen das geschmolzene Bromsilber kaum vom Lichte verändert wird. Die Gegenwart einer kleinen Menge freien Broms verhindert jedoch die Einwirkung des Lichtes auch auf das frisch gefällte Bromsilber.

Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor das geschmolzene Bromsilber in Chlorsilber über; Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure verwandeln es beim Digerieren in Jodsilber.

Das Bromsilber findet jetzt sehr ausgedehnte Anwendung für photographische Zwecke (s. S. 1110).

Jodsilber: AgJ.

(In 100 Tln., Ag: 45,96, J: 54,04.)

Syn.: *Argentum jodatum.*

Das Jodsilber findet sich als seltenes Mineral in Mexiko, Chile, Spanien usw. und führt als solches den Namen Jodit oder Jodargyrit.

Künstlich wird das Jodsilber als ein hellgelber, amorpher, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung einer Silbersalzlösung mit Jodkalium.

Auch durch direkte Einwirkung von Jod, von Jodwasserstoffsäure und von Jodkalium auf metallisches Silber, sowie durch Digestion von Chlor- oder Bromsilber mit Jodkaliumlösung oder mit Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber gebildet.

Wie bereits S. 1095 erwähnt, löst sich metallisches Silber in Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Aus dieser Lösung scheiden sich zunächst farblose Kristallblätter von Jodwasserstoff-Jodsilber: AgJ + HJ, aus; läßt man jedoch die Mutterlauge jener Kristalle an der Luft stehen, so findet eine weitere Kristallisation statt, indem sich dicke, hexagonale, stark doppeltbrechende Kristalle von reinem Jodsilber abscheiden. Bei 146° C gehen letztere Kristalle, unter Umwandlung ihrer gelbweißen Farbe in ein intensives Gelb, in einfach brechende, reguläre Kristalle über.

In konzentrierter Jodkaliumlösung, ebenso in konzentrierter Silbernitratlösung, ist das Jodsilber reichlich löslich, durch Wasserzusatz wird es jedoch aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden. 1 Liter Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,000035 g AgJ.

Wie bereits S. 1096 erwähnt, ist das Jodsilber in verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht löslich. Auch konzentrierte Ammoniakflüssigkeit (vom spezif. Gew. 0,89) löst dasselbe nur im Verhältnis von 1 : 2500. Infolge der Aufnahme von etwas Ammoniak ($AgJ + NH^3$) verschwindet jedoch bei dem Schütteln des Jodsilbers mit Ammoniakflüssigkeit die gelbe Farbe desselben. Trockenes Jodsilber absorbiert Ammoniak unter Bildung einer weißen Verbindung: $AgJ + 2NH^3$. In Natriumthiosulfatlösung und in Cyankaliumlösung ist das Jodsilber leicht löslich (s. S. 1096).

Bei 550° C schmilzt das Jodsilber zu einer gelben, bei höherer Temperatur rotbraunen Flüssigkeit, welche sich bei starkem Glühen allmählich ver-

flüchtigt. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Jodsilber zu einer gelben, hornartigen Masse.

Das spezifische Gewicht des Jodsilbers beträgt 5,50 bis 5,67. Das spezifische Gewicht des gefällten Jodsilbers scheint etwas höher zu sein als das des geschmolzenen und des kristallisierten Jodsilbers. Die Molekulargröße des Jodsilbers scheint der Formel $(AgJ)^2$, bzw. $(AgJ)^3$ zu entsprechen.

Reines Jodsilber erleidet am Lichte keine Veränderung. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat nimmt es allmählich eine graue Farbe an (vgl. unter Photographie). Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor das geschmolzene Jodsilber in Chlorsilber über.

Die arzneiliche Anwendung des Jodsilbers ist ebenso wie die des Chlor- und Bromsilbers nur eine sehr geringe. Dagegen spielen das Jodsilber und namentlich das Bromsilber vermöge des eigentümlichen Verhaltens, welche dieselben unter dem Einflusse des Lichtes zeigen, eine hervorragende Rolle in der Photographie.

Das mit dem Namen „Photographie" bezeichnete Verfahren der Herstellung von Lichtbildern zerfällt in zwei Teile: 1. die Herstellung eines negativen Bildes, d. h. eines solchen, bei dem die hellen Stellen des abgebildeten Gegenstandes dunkel erscheinen und umgekehrt; 2. die Erzeugung einer positiven, d. h. der Wirklichkeit bezüglich der Licht- und Schattenverhältnisse genau entsprechenden Kopie.

Zur Erzeugung des negativen Bildes überzieht man eine Glasplatte mit Kollodium, dem ein lösliches Jodid zugesetzt ist, und taucht nach dem Trocknen die Platte in eine Auflösung von Silbernitrat. Die auf diese Weise präparierte Platte, welche infolge der Wechselwirkung der Silberlösung mit dem Jodid des Kollodiums mit einer gleichmäßigen Schicht von Jodsilber überzogen ist, wird feucht hierauf in einer Camera obscura der Einwirkung der Lichtstrahlen, die der abzubildende Gegenstand aussendet, nur auf so lange Zeit ausgesetzt, daß noch keine direkte Reduktion des Jodsilbers bewirkt wird. Obschon auf diese Weise der Jodsilberüberzug der Platte keine sichtbare Veränderung erlitten hat, so hat doch das Licht insofern eine eigentümliche Wirkung, „Erregung", auf denselben ausgeübt, als das Jodsilber an den Stellen, auf welche das Licht einwirkte, bei weitem leichter reduzierbar geworden ist als an solchen Stellen, wo das Licht nicht einwirken konnte. Bringt man daher die Platte aus der Camera obscura in eine Lösung von Eisenvitriol, Kaliumferrooxalat, Hydrochinon, Pyrogallussäure oder in eine andere, reduzierend wirkende Flüssigkeit, so findet nur an den Stellen eine Reduktion des Jodsilbers zu metallischem Silber statt, die dem Lichte ausgesetzt waren, wogegen die vom Lichte nicht getroffenen Stellen nicht verändert werden.

Ist auf diese Weise das negative Bild auf der Platte hervorgerufen, so entfernt man das unveränderte Jodsilber durch eine Lösung von Natriumthiosulfat und fixiert so das Bild.

An Stelle der Jodsilber-Kollodiumplatten wendet man jetzt meist Jodsilber-Gelatineplatten oder Bromsilber-Gelatineplatten an, welche an Lichtempfindlichkeit die Jodsilber-Kollodiumplatten noch übertreffen.

Die Bromsilber-Gelatineplatten, welche trocken lange Zeit vor dem Gebrauche im Dunkeln aufbewahrt werden können, ohne hierdurch an Lichtempfindlichkeit und an Schärfe und Klarheit der damit erzeugten Bilder einzubüßen, werden in folgender Weise hergestellt: Zu bromammoniumhaltiger Gelatinelösung fügt man bei Lichtabschluß so viel Silbernitratlösung, daß das Bromammonium etwas im Überschuß verbleibt. Durch die Anwesenheit der Gelatine scheidet sich das hierbei gebildete Bromsilber zunächst in äußerst



feiner Verteilung aus. Die Mischung wird hierauf einige Zeit erwärmt, wodurch das Bromsilber, unter Vergrößerung seines Kornes, an Lichtempfindlichkeit bedeutend gewinnt: Reifen der Masse. Ist der gewünschte Zustand erreicht, so kühlt man die gelblichweiße, undurchsichtige Masse ab, bis sie erstarrt ist, wäscht dann das gebildete Ammoniumnitrat und das überschüssige Bromammonium mit Wasser aus, verflüssigt hierauf die abgetropfte Masse von neuem und verwendet sie zum Überziehen von Glasplatten.

Bei der Belichtung derartiger Platten beruht die „Erregung" der von dem Licht getroffenen Stellen darauf, daß Bromsilber an denselben zu Silbersubbromid: Ag^2Br, unter Abgabe von Brom, reduziert wird. Das frei gewordene Brom wird von der Gelatine gebunden. Bei dem Entwickeln des Bildes wird dann das Silbersubbromid zu metallischem Silber reduziert, wogegen das nicht belichtete Bromsilber nicht verändert wird.

Um von dem negativen Bilde eine positive Kopie herzustellen, legt man dasselbe auf lichtempfindliches, mit Halogensilber imprägniertes Papier und setzt das Ganze einige Zeit dem Lichte aus. Da hierbei die dunkleren Stellen des negativen Bildes weniger Licht durchlassen als die helleren, so muß unter ersteren eine schwächere Reduktion des Chlorsilbers stattfinden als unter letzteren, mithin müssen die Licht- und Schattenverhältnisse auf der positiven Kopie sich gerade umgekehrt gestalten als auf dem negativen Bilde.

Ist durch die Einwirkung des Lichtes die positive Kopie auf dem Chlorsilberpapier hergestellt, so entfernt man das unveränderte Chlorsilber durch Auslaugen mit Natriumthiosulfatlösung.

Das von Daguerre (1839) angewendete Verfahren der Daguerreotypie bestand darin, daß eine Silberplatte oder eine versilberte Kupferplatte zunächst der Einwirkung von Joddämpfen ausgesetzt und hierdurch mit einer dünnen Schicht von Jodsilber überzogen wurde. Nach der Belichtung in der Camera obscura wurde die Platte dann der Einwirkung von Quecksilberdämpfen ausgesetzt, wodurch das anfänglich unsichtbare Bild dadurch sichtbar gemacht wurde, daß sich das Quecksilber an den belichteten Stellen niederschlug und infolgedessen unmittelbar ein positives Bild hervorrief.

Fluorsilber: AgF, wird erhalten durch Lösen von Silberoxyd oder von kohlensaurem Silber in Flußsäure. Aus einer derartigen Lösung scheiden sich beim Verdunsten in einer Platinschale im Vakuum, unter Abschluß des Lichtes, je nach der Konzentration derselben zerfließliche Kristalle von der Zusammensetzung $AgF + H^2O$ und $AgF + 2H^2O$ ab. Bei längerer Aufbewahrung, sowie beim Erhitzen einer gesättigten wässerigen Lösung mit Silber auf 90° C geht das Fluorsilber in unlösliches, bronzefarbiges Silbersubfluorid: Ag^2F, über. Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid oder von Tetrachlorkohlenstoff geht letzteres in rot- bis schwarzviolettes Silbersubchlorid oder Silberchlorür: Ag^2Cl, über (Guntz).

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Wie bereits in vorstehendem erwähnt wurde, verbindet sich das Silber nicht direkt mit dem Sauerstoff. Auf indirektem Wege können zwei Oxyde des Silbers dargestellt werden. Diese sind:

Ag^2O: Silberoxyd,
Ag^2O^2: Silbersuperoxyd.

Diese Sauerstoffverbindungen des Silbers geben beim Erhitzen ihre Sauerstoffgehalt vollständig ab und verwandeln sich infolgedessen in Metal Auch durch das Licht und durch reduzierend wirkende Agenzien werd dieselben leicht zersetzt.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Silbers sind bis jetzt kaum b kannt.

Silberhydroxyd: AgOH, soll als ein weißer Niederschlag entsteh beim Vermischen von alkoholischer Silbernitrat- und Kalihydratlösung b — 40°. Bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich dieser Niederschlag sofo braunschwarz unter Bildung von Silberoxyd (Bruce).

Das Silberoxydul oder Silberquadrantoxyd: Ag^4O, welch durch Reduktion von Silbernitratlösung mit weinsaurem Natrium und wen Alkali, oder mit phosphoriger Säure und Behandeln des Reaktionsprodukt mit Natronlauge entstehen soll, ist vielleicht nur ein Gemenge von Silberoxy und Silber. Ähnliches gilt für die Silberoxydule anderer Provenienz.

Silberoxyd: Ag^2O.

(In 100 Tln., Ag: 93,10, O: 6,90.)

Syn.: *Argentum oxydatum.*

Das Silberoxyd wird als ein dunkelbraunes, amorphes Pulver erhalten, wenn man Silbernitratlösung mit Natronlauge versetzt, oder wenn man frisch gefälltes Chlorsilber mit Kalilauge kocht.

Darstellung. Eine Auflösung von 10 Tln. Silbernitrat in 100 Tln. Wasser werde unter Umrühren so lange mit chlorfreier, verdünnter Natronlauge oder mit klarem Barytwasser versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird:

$$\underset{(340)}{2\,AgNO^3} + \underset{(80)}{2\,NaOH} = \underset{(232)}{Ag^2O} + 2\,NaNO^3 + H^2O.$$

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag zunächst durch Dekantieren, schließlich auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis im Filtrat mittels Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Hierauf werde der Niederschlag im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

In Wasser ist das Silberoxyd nur wenig, und zwar mit alkalischer Reaktion löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unter Bildung der entsprechenden Silbersalze. Beim Erhitzen zerfällt das Silberoxyd gegen 250° C in Silber und Sauerstoff. An leicht oxydierbare Stoffe gibt das Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff ab, wenn es damit zusammengerieben wird. Infolgedessen entzündet es roten Phosphor, gefällten Schwefel, Schwefelantimon usw.

In konzentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit ist das Silberoxyd löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung, sowie auf Zusatz von Alkohol scheiden sich schwarze Kristalle von Silbernitrid: Ag^3N (Raschig), sogenanntem Silberoxyd-Ammoniak oder Bertholletschem Knallsilber, aus, die im trockenen Zustande, häufig schon beim Berühren, heftig explodieren.

Das Silberoxyd fand früher im beschränkten Maße eine Anwendung als Arzneimittel.

Silbersuperoxyd: Ag^2O^2, bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und auf Silberoxyd, sowie bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Silbernitrat (1 : 8) mittels Platinelektroden. In letzterem Falle scheidet es sich am positiven Pole ab. Das Silbersuperoxyd bildet

ine, schwarze, bei 110° C in Silberoxyd und Sauerstoff zerfallende oktaesche Kristalle.

Verbindungen des Silbers mit Oxysäuren.

Das Silber liefert nur eine Reihe von Salzen, welche sich von den treffenden Oxysäuren in der Weise ableiten, daß in denselben je ein om Wasserstoff durch ein Atom des einwertigen Silbers ersetzt wird. e wässerigen Lösungen dieser Salze enthalten zumeist einwertige, :blose Silberionen: $Ag^{\cdot}$; einige derselben liefern jedoch auch komxe Ionen (s. unten).

Silberchlorat: $AgClO^3$, bildet kleine quadratische, in Wasser 1:10 liche Kristalle beim Verdunsten einer Lösung von Silberoxyd in wässeriger lorsäure. Auch beim vorsichtigen Einleiten von Chlor in Wasser, in lchem feuchtes Silberoxyd suspendiert ist, wird infolge Zersetzung des zuchst gebildeten Silberhypochlorits: $AgClO$, Silberchlorat gebildet. im raschen Erhitzen, auch durch Druck und Schlag, explodiert das Salz.

Silberbromat: $AgBrO^3$, und Silberjodat: $AgJO^3$, sind schwer löshe, weiße kristallinische Niederschläge. Darstellbar durch Fällung von bernitratlösung mit Kaliumbromat oder -jodat.

Silbersulfit: Ag^2SO^3, entsteht als weißer, käsiger, wenig beständiger ederschlag beim Vermischen von Silbernitratlösung mit wässeriger, schwef;er Säure oder Alkalisulfitlösung. Ein Überschuß von schwefliger Säure er Alkalisulfit ist zu vermeiden; ferner ist der Niederschlag rasch von der üssigkeit zu trennen. In überschüssiger Alkalisulfitlösung löst sich das lbersulfit unter Bildung von leicht zersetzlichen Doppelsalzen, z. B. $AgNaSO^3$ $2H^2O$, wieder auf. Letztere liefern die komplexen Ionen $[AgSO^3]'$.

Silberthiosulfat: $Ag^2S^2O^3$, ist nur in Gestalt von Doppelsalzen mit kalithiosulfaten bekannt. Trägt man in mäßig konzentrierte Natriumiosulfatlösung frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Chlorsilber so lange ein, s eine kleine Menge davon beim anhaltenden Schütteln ungelöst bleibt, so rwandelt sich dasselbe allmählich in glänzende, schwer lösliche Blättchen: $aAgS^2O^3$. Dieses Salz ist als die Natriumverbindung des komplexen Ions $gS^2O^3]'$ zu betrachten; dasselbe schmeckt süß und wird durch verdünnte lzsäure in der Kälte nicht zersetzt. Beim Erwärmen mit Salzsäure scheidet :h Schwefelsilber aus. Aus der Mutterlauge dieses in Ammoniak und Naiumthiosulfatlösung leicht löslichen Salzes scheiden sich dünne Blättchen ır Verbindung $[2NaAgS^2O^3 + Na^2S^2O^3 + 2H^2O]$ aus (Rosenheim, teinhauser).

Silbersulfat: Ag^2SO^4.

In 100 Tln., Ag: 69,23, S: 10,26, O: 20,51 oder Ag^2O: 74,36, SO^3: 25,64.)

Syn.: *Argentum sulphuricum*, schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol.

Das Silbersulfat wird erhalten durch Kochen von metallischem Silber it konzentrierter Schwefelsäure, oder durch Fällen einer konzentrierten uflösung von Silbernitrat mit Schwefelsäure.

Darstellung. (Im kleinen.) Eine Lösung von 10 Tln. Silbernitrat in)0 Tln. Alkohol werde unter Umrühren mit einem Gemische aus 3,5 Tln. iner, konzentrierter Schwefelsäure und 15 Tln. Alkohol versetzt:

$$\underset{(340)}{2AgNO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = \underset{(312)}{Ag^2SO^4} + 2HNO^3.$$

Um Silbernitrat darzustellen, bedient man sich am besten eines nöglichst reinen, d. h. von fremden Metallen freien Silbers. Besonders eeignet zu diesem Zwecke ist das fein verteilte, reine Silber, welches uf nassem Wege aus kupferhaltigem Silber, wie S. 1092 und 1093 rörtert wurde, erhalten wird. Auch das Brandsilber und das aus den Gold- und Silberscheideanstalten hervorgehende Silber bilden, vernöge ihrer Reinheit, ein geeignetes Material zur Darstellung des Silberitrats.

Steht zur Darstellung von Silbernitrat Silber zur Verfügung, velches nur Kupfer enthält, so kann auch dieses unmittelbar zur Verrendung kommen, wenn die Menge des Kupfers wenige Prozente nicht ibersteigt, wie dies beispielsweise in alten größeren Münzen der Fall st. Beträgt die Menge des Kupfers dagegen 10 Proz. und mehr, wie :. B. in den neueren Münzen, so dürfte es sich empfehlen, aus derrtigen Silberlegierungen zunächst reines Silber, wie S. 1092 und 1093 rörtert wurde, zu bereiten und dieses dann erst auf Silbernitrat zu 'erarbeiten.

Darstellung. In einer geräumigen, tiefen Porzellanschale von echtem 'orzellan übergieße man 3 Tle. reinen metallischen Silbers mit 10 Tln. reiner alpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) und erwärme die Mischung im Wasserade, sobald bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr stattfindet. Bei Anwendung von fein verteiltem Silber findet schon bei gewöhnlicher 'emperatur eine heftige Einwirkung statt, so daß es bisweilen erforderlich st, dieselbe durch Zusatz von wenig kaltem Wasser zu mäßigen. Das Errärmen werde so lange fortgesetzt, bis alles Silber gelöst ist:

$$3\,Ag + 4\,HNO^3 = 3\,AgNO^3 + 2\,H^2O + NO$$

Silber, Salpetersäure, Silbernitrat, Wasser, Stickoxyd.
(324) (252 = 1008 v. 25 Proz.)

Da das nach obiger Gleichung entweichende Stickoxyd: NO, sich an er Luft in rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd verwandelt, so nehme man die peration des Silberlösens an einem gut ventilierten Orte vor.

Die zur Auflösung des Silbers benutzte Schale ist sorgfältig mit einer nderen Glas- oder Porzellanschale (die konvexe Seite nach unten) zu beecken, da die während der Auflösung des Silbers entweichenden Dämpfe tets kleine Partikelchen der Silberlösung mit fortreißen. Ist die Einwirkung er Salpetersäure beendet, alles Silber also gelöst, so entferne man die zum Bedecken benutzte Schale, spüle die untere Seite derselben mit etwas destilliertem Wasser ab und dampfe alsdann die erzielte Silberlösung, ohne sie uvor zu filtrieren, unter Umrühren im Wasser- oder Sandbade zur vollständigen Trockne ein.

Die nach dem Eindampfen verbleibende trockene Salzmasse werde ierauf in der zum Auflösen und Verdampfen benutzten Schale im Wasserder Sandbade, unter Zerreiben mit einem Pistill, noch so lange erhitzt, bis er Geruch nach Salpetersäure vollständig verschwunden ist.

Ist zur Darstellung des Silbernitrats schwach kupferhaltiges Silber zur Verwendung gekommen, so ist die trockene Salzmasse in einer Schmelzpfanne on echtem Porzellan unter Umrühren noch so lange zu schmelzen, bis keine Entwickelung von roten Dämpfen mehr stattfindet und die Schmelze eine gleichmäßige schwarze Farbe angenommen hat. Das Silbernitrat erleidet eim vorsichtigen Schmelzen keine Veränderung, wogegen das bei-

gemengte Kupfernitrat in Kupferoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff zersetzt wird:

$$Cu(NO^3)^2 = CuO + 2NO^2 + O.$$

Die Zersetzung des Kupfersalzes ist beendet, sobald die durch ausgeschiedenes Kupferoxyd schwarz gefärbte Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fließt und eine mittels eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtrieren eine Flüssigkeit liefert, welche auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durchaus keine Trübung und keine Blaufärbung mehr erleidet.

Enthält das zur Darstellung des Silbernitrats verwendete Silber beträchtliche Mengen Kupfer (10 Proz. und mehr), so wird namentlich bei Verarbeitung größerer Quantitäten ein ziemlich lange andauerndes Schmelzen erforderlich sein, ehe das beigemengte Kupfernitrat vollständig in unlösliches Kupferoxyd übergeführt ist. Da bei derartig lange anhaltendem Schmelzen auch das Silbernitrat leicht eine teilweise Zersetzung erleidet, so pflegt in letzterem Falle das ausgeschiedene Kupferoxyd meist mehr oder minder silberhaltig zu sein. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, wie bereits oben erwähnt, aus stark kupferhaltigem Silber zunächst reines Silber darzustellen und letzteres dann erst auf Silbernitrat weiter zu verarbeiten.

Blei und Wismut enthaltende Silberlegierungen können überhaupt nicht nach dem im vorstehenden beschriebenen Verfahren zur direkten Verarbeitung auf Silbernitrat benutzt werden, da das durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildete Blei- und Wismutnitrat, welche sich dem Silbernitrat beimengen, bei der Schmelztemperatur des letzteren nicht vollständig zersetzt und infolgedessen nicht völlig unlöslich gemacht werden. Aus derartigen Legierungen ist daher ebenfalls zunächst reines Silber darzustellen und dieses alsdann zur Darstellung von Silbernitrat zu verwenden.

Ist das Silbernitrat durch Erhitzen von freier Salpetersäure, bzw. durch Schmelzen von Kupfer vollständig befreit worden, so lasse man die Masse erkalten und löse den erstarrten Salzkuchen in der doppelten Menge destillierten Wassers auf. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf durch ein mit destilliertem Wasser ausgewaschenes **kleines** Filter filtriert, das klare Filtrat sodann, geschützt vor Licht und Staub, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und schließlich zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem **vollständigen** Abtropfen, geschützt vor Licht und Staub, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Kristallisationen von Silbernitrat erzielt werden.

Soll das Silbernitrat nicht als kristallisiertes Salz: *Argentum nitricum crystallisatum*, sondern im geschmolzenen Zustande: *Argentum nitricum fusum s. Lapis infernalis*, gewonnen werden, so bringe man die erzielten Kristalle in eine Schmelzpfanne von echtem Porzellan, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, erhitze bis zum ruhigen Schmelzen und gieße die geschmolzene Masse schnell in eine polierte oder besser vergoldete Eisenform (s. S. 568) aus.

Behufs Darstellung von geschmolzenem Silbernitrat kann auch die von Kupfer und freier Salpetersäure befreite reine Silberlösung, geschützt vor Licht und Staub, direkt zur Trockne eingedampft, die zurückbleibende Salzmasse, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, zum ruhigen Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse schließlich in Stangen ausgegossen werden.

Das Schmelzen des Silbernitrats geschehe bei einer Temperatur, welche 207° nicht wesentlich übersteigt, da anderenfalls leicht eine teilweise Zersetzung des Salzes eintritt (vgl. unten).



Findet die Darstellung des Silbernitrats in größeren Mengen statt, so nn die Reinigung des kupferhaltigen Präparates zum Teil auch durch ederholte Umkristallisation bewirkt werden, da das Silbernitrat eine bei ›item größere Kristallisationsfähigkeit besitzt als das Kupfernitrat.

Ist die Menge des dargestellten kupferhaltigen Silbernitrats eine be- ‹chtliche und die Quantität der in demselben enthaltenen Verunreinigungen :upfer, Wismut, Blei) verhältnismäßig nur eine geringe, so lassen sich ch letztere in folgender Weise entfernen: Man versetze die kupferhaltige lberlösung, nachdem sie durch Eindampfen zur Trockne möglichst von ›ier Salpetersäure befreit ist, mit einer der vorhandenen Kupfermenge ent- rechenden Quantität frisch gefällten, gut ausgewaschenen Silberoxyds oder lbercarbonats und digeriere damit die Silberlösung einige Zeit. Sowohl das beroxyd, als auch das Silbercarbonat scheidet, wenn es im Überschuß rhanden ist, hierbei das vorhandene Kupfernitrat und in gleicher Weise ch das Wismut- und das Bleinitrat in Gestalt von Oxyden, bezüglich von ırbonaten vollständig aus, so daß nach der Filtration des Gemisches eine ›sung von reinem Silbernitrat resultiert, die nach dem Ansäuern mit Salpeter- ure zur Kristallisation oder behufs Darstellung von geschmolzenem Salz rekt zur Trockne verdampft werden kann. Zur Darstellung des hierzu forderlichen Silberoxyds oder Silbercarbonats (s. dort) kann ein Teil der ıpferhaltigen Silberlösung direkte Verwendung finden.

1 Tl. reines Silber liefert der Theorie nach 1,574 Tle. Silbernitrat.

Eigenschaften. Das kristallisierte Silbernitrat: *Argentum nitri- m crystallisatum*, bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige, luft- ständige Kristalle des rhombischen Systems. Das geschmolzene lbernitrat: *Argentum nitricum fusum*, gewöhnlich Höllenstein: *Lapis fernalis*, genannt, kommt meist in federkieldicken Stangen, mit :ahlig-kristallinischem Bruch, im Handel vor. Das spezifische Ge- cht des Silbernitrats beträgt 4,35. Erhitzt, schmilzt das Salz ohne ırsetzung bei 207° C zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche im Erkalten zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt. Erhält ın das Silbernitrat längere Zeit bei einer Temperatur über 210° im uß, so erleidet es eine teilweise Zersetzung, indem Silberoxyd und lbernitrit gebildet werden. Löst man nach dem Erkalten derartig schmolzenes Silbernitrat in Wasser auf, so besitzt die Lösung durch s gebildete Silberoxyd eine schwach alkalische Reaktion.

Da sowohl das Silbernitrit, als auch das Silberoxyd am Lichte cht zu Metall reduziert werden, so beeinträchtigt ein Gehalt an diesen iden Verbindungen die Haltbarkeit des Höllensteins durch allmählich ıtretende Schwärzung desselben in beträchtlicher Weise. Ein der- tiges, teilweise zersetztes Präparat ist speziell für photographische ecke nicht geeignet, da das Silbernitrit aus den dem Kollodium bei- mengten Jodiden Jod frei macht. Man vermeide daher, bei der Dar- ›llung des geschmolzenen Silbernitrats die Temperatur zu hoch zu ›igern. Bei Glühhitze zerfällt das Silbernitrat in Silber, Stickstoff- ›xyd, Stickstoff und Sauerstoff.

In Wasser löst sich das Silbernitrat mit Leichtigkeit auf zu einer üssigkeit von neutraler Reaktion und von ätzendem, widrig- ›tallischem Geschmack.

gemengte Kupfernitrat in Kupferoxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff z setzt wird:

$$Cu(NO^3)^2 = CuO + 2NO^2 + O.$$

Die Zersetzung des Kupfersalzes ist beendet, sobald die durch a geschiedenes Kupferoxyd schwarz gefärbte Masse ohne alles Aufschäum ruhig fließt und eine mittels eines Glasstabes herausgenommene kleine Pro nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtrieren eine Flüssigkeit liefe welche auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durchaus keine Trübung u keine Blaufärbung mehr erleidet.

Enthält das zur Darstellung des Silbernitrats verwendete Silber beträcl liche Mengen Kupfer (10 Proz. und mehr), so wird namentlich bei Ve arbeitung größerer Quantitäten ein ziemlich lange andauerndes Schmelz erforderlich sein, ehe das beigemengte Kupfernitrat vollständig in unlöslich Kupferoxyd übergeführt ist. Da bei derartig lange anhaltendem Schmelz auch das Silbernitrat leicht eine teilweise Zersetzung erleidet, so pflegt letzterem Falle das ausgeschiedene Kupferoxyd meist mehr oder mind silberhaltig zu sein. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, wie bereits ob erwähnt, aus stark kupferhaltigem Silber zunächst reines Silber darzustell und letzteres dann erst auf Silbernitrat weiter zu verarbeiten.

Blei und Wismut enthaltende Silberlegierungen können überhaupt nic nach dem im vorstehenden beschriebenen Verfahren zur direkten Verarb tung auf Silbernitrat benutzt werden, da das durch die Einwirkung d Salpetersäure gebildete Blei- und Wismutnitrat, welche sich dem Silbernitr beimengen, bei der Schmelztemperatur des letzteren nicht vollständig zerset und infolgedessen nicht völlig unlöslich gemacht werden. Aus derartig Legierungen ist daher ebenfalls zunächst reines Silber darzustellen und dies alsdann zur Darstellung von Silbernitrat zu verwenden.

Ist das Silbernitrat durch Erhitzen von freier Salpetersäure, bzw. dur Schmelzen von Kupfer vollständig befreit worden, so lasse man die Ma erkalten und löse den erstarrten Salzkuchen in der doppelten Menge dest lierten Wassers auf. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hier durch ein mit destilliertem Wasser ausgewaschenes kleines Filter filtri das klare Filtrat sodann, geschützt vor Licht und Staub, bis zur beginnend Salzhaut eingedampft und schließlich zur Kristallisation beiseite geste Die ausgeschiedenen Kristalle sind auf einem Trichter zu sammeln und n dem vollständigen Abtropfen, geschützt vor Licht und Staub, bei gewö licher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch I dampfen weitere Kristallisationen von Silbernitrat erzielt werden.

Soll das Silbernitrat nicht als kristallisiertes Salz: *Argentum nitri crystallisatum*, sondern im geschmolzenen Zustande: *Argentum nitricum fu s. Lapis infernalis*, gewonnen werden, so bringe man die erzielten Krist in eine Schmelzpfanne von echtem Porzellan, füge einige Tropfen Salpe säure zu, erhitze bis zum ruhigen Schmelzen und gieße die geschmol Masse schnell in eine polierte oder besser vergoldete Eisenform (s. S. 568)

Behufs Darstellung von geschmolzenem Silbernitrat kann auch die Kupfer und freier Salpetersäure befreite reine Silberlösung, geschützt Licht und Staub, direkt zur Trockne eingedampft, die zurückbleibende S masse, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, zum ruhigen Schme erhitzt und die geschmolzene Masse schließlich in Stangen ausgego werden.

Das Schmelzen des Silbernitrats geschehe bei einer Temperatur, we 207° nicht wesentlich übersteigt, da anderenfalls leicht eine teilweise setzung des Salzes eintritt (vgl. unten).

Antimonwasserstoff (s. S. 401) und Kohlenwasserstoffe (siehe II. organ. Teil) wirken zersetzend auf neutrale Silbernitratlösung ein.

Chlorwasser scheidet aus Silbernitratlösung Chlorsilber aus, unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silber; letzteres zerfällt jedoch leicht in Chlorsilber und chlorsaures Silber. Jodtinktur fällt aus Silbernitratlösung ein Gemisch von Jodsilber und jodsaurem Silber.

Die heiße, konzentrierte Silbernitratlösung löst etwas Chlorsilber; in noch größerer Menge nimmt sie Brom-, Jod- und Cyansilber auf. Aus diesen Lösungen kristallisieren beim Erkalten die Doppelverbindungen $AgNO^3 + AgCl$; $AgNO^3 + AgBr$; $AgNO^3 + AgJ$ und $AgNO^3 + 2\,AgCN$ in farblosen Nadeln, die durch Wasser unter Abscheidung von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber zerlegt werden. Auch mit den Nitraten der Alkalimetalle verbindet sich das Silbernitrat zu kristallisierbaren Doppelsalzen, z. B. $AgNO^3 + KNO^3$, $AgNO^3 + NH^4.NO^3$.

Das trockene Silbernitrat absorbiert begierig gasförmiges Ammoniak und bildet damit eine weiße, in Wasser lösliche Masse von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 3\,NH^3$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 2\,NH^3$ scheidet sich in rhombischen Kristallen aus, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte, wässerige Silbernitratlösung verdunsten läßt. Silbernitratammonium: $NH^3Ag.NO^3$, resultiert in farblosen Kristallnadeln, wenn man zu neutraler Silbernitratlösung Ammoniak bis zum Entstehen eines weißen Niederschlages setzt und dann das Filtrat verdampft. In ähnlicher Weise wie mit Ammoniak verbindet sich das Silbernitrat auch mit verschiedenen organischen Basen.

Bezüglich des weiteren Verhaltens des Silbernitrats gegen Agenzien vgl. das allgemeine Verhalten löslicher Silberverbindungen S. 1096 u. f.

Spezifisches Gewicht der Silbernitratlösung bei 15° nach Kohlrausch:

Proz. $AgNO^3$:	5	10	15	20	40	50
Spezif. Gew.:	1,044	1,0901	1,1435	1,1969	1,4791	1,918

Das Silbernitrat findet außer zu arzneilichen Zwecken besonders eine Anwendung in der Photographie, in der analytischen Chemie, zum Versilbern, sowie zur Darstellung der meisten Silberpräparate.

Wegen der leichten Reduktion, welche das Silbernitrat durch organische Substanzen, namentlich im Lichte, erleidet, bewahre man dasselbe in gut gereinigten, geschwärzten Gefäßen, ohne jede Einhüllung mit organischen Stoffen, auf.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauch benutzte Silbernitrat sei von vollkommen weißer Farbe. Ein grau oder grauschwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. Dasselbe sei ferner vollkommen trocken und erleide, geschützt vor Staub, beim Liegen an der Luft und am Lichte keine Veränderung (vgl. oben).

Die Reinheit des Silbernitrats, sei es, daß es im kristallisierten oder im geschmolzenen Zustande vorliegt, ergibt sich weiter durch folgende Kennzeichen:

Das Silbernitrat löse sich in reinem, destilliertem Wasser im Verhältnis von 1 : 10 zu einer klaren, farblosen und neutral reagierenden Flüssigkeit vollständig auf. Eine hierbei auftretende Trübung weist auf einen Gehalt an Halogensilber hin; eine saure Reaktion rührt von freier Salpetersäure her; eine alkalische Reaktion wird durch Silberoxyd hervorgerufen.

In 5 Tln. Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3 löse sich das Silbernitrat kl und farblos auf. Eine Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei od Wismut hin; eine Blaufärbung rührt von einem Gehalt an Kupfer her.

In 25 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. sei das Silbernitrat vollständ löslich: Kaliumnitrat.

5 ccm der im Verhältnis von 1:20 bereiteten wässerigen Auflösung d Silbernitrats werde durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure vom Silb befreit und alsdann filtriert. Die so erzielte Flüssigkeit hinterlasse beim Ve dunsten keinen wägbaren Rückstand: Kaliumnitrat usw. —, noch werde s durch Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von Schwefelammonium irgen wie verändert: fremde Metalle.

Um das Silbernitrat auf Silbernitrit zu prüfen, eine Verunreinigun welche, wie bereits erwähnt, namentlich die Anwendung zu photographische Zwecken oft beeinträchtigt, scheide man aus der verdünnten, wässerig Lösung desselben (1:50) das Silber mittels Salzsäure aus, filtriere das ab geschiedene Chlorsilber schnell ab und prüfe das Filtrat mit Jodkaliumstärk kleister (siehe S. 149); es trete hierbei sofort keine Blaufärbung ein. Ei beträchtlicher Gehalt des Silbernitrats an Silbernitrit macht sich scho bemerkbar durch die leichte Reduktion, welche das Präparat am Licht erleidet, und durch die unvollständige Löslichkeit desselben in Wasser.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Liquor argenti nitrici volumetricus.

Unter obigen Bezeichnungen dient zu maßanalytischen Zwecken eine wässerige Lösung von 17 g Silbernitrat zu 1000 ccm. Dieselbe werde geschützt vor Licht und Staub aufbewahrt.

Zur Herstellung der $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung wäge man genau 17 g reinsten, geschmolzenen Silbernitrats ab, bringe diese Menge in einen Literkolben, löse sie in etwa 100 ccm reinen, über Kaliumpermanganat destillierten Wassers (s. S. 147) und fülle diese Lösung mit reinem destilliertem Wasser zu 1000 ccm auf. Einfacher dürfte es sein, von dem Silbernitrat etwas mehr als 17 g (etwa 17,5 g) abzuwägen, diese Menge zu 1000 ccm zu lösen und dann diese, nötigenfalls nach einigen Tagen filtrierte Lösung zur $^1/_{10}$-Normallösung einzustellen.

Die Einstellung, bezüglich die Kontrolle dieser Silberlösung geschieht gegen $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung, bereitet durch Lösen von 5,85 g chemisch reinen, zuvor bei 100° getrockneten Chlornatriums zu 1000 ccm. Bei richtigem Gehalt müssen 10 ccm dieser Lösung, nach Zusatz weniger Tropfen Kaliumchromatlösung (1:20), 10 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bis zum Eintritt einer schwachen Rotfärbung (vgl. S. 160) verbrauchen:

$AgNO^3$	+	NaCl	=	AgCl	+	$NaNO^3$
170 g		58,5 g				
17,0 g		5,85 g				
0,017 g = 1 ccm		0,00585 g = 1 ccm.				

Ist der Verbrauch an einzustellender Silbernitratlösung ein geringerer, so würde letztere noch mit der erforderlichen Menge Wasser zu verdünnen sein. Wären z. B. auf 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung nur 9,9 ccm der einzustellenden Silbernitratlösung verbraucht worden, so würde zu je 9,9 ccm derselben noch 0,1 ccm Wasser zuzufügen und die Lösung alsdann von neuem auf ihre Richtigkeit zu prüfen sein.

Argentum nitricum cum kalio nitrico.

Um dem in Stangen gegossenen Silbernitrat eine größere Festigkeit zu verleihen und dasselbe hierdurch für chirurgische Zwecke brauchbarer zu machen, schmilzt man es bisweilen mit etwas Kaliumnitrat zusammen. Ein Zusatz von 3 bis 5 Proz. Salpeter erfüllt diesen Zweck schon vollständig.

Die *Pharm. germ.*, *Ed. IV*, läßt hierzu ein Gemisch aus 1 Tl. Silbernitrat und 2 Tln. Kaliumnitrat zur Anwendung bringen. Beide Salze sind zunächst innig zu mischen, alsdann das Gemisch in einer Schmelzpfanne zu schmelzen und die geschmolzene Masse schließlich schnell in Stangen auszugießen.

Das Präparat enthält meist kleinere oder größere Mengen von Kaliumnitrit und Silbernitrit, je nachdem das Gemisch kürzere oder längere Zeit geschmolzen wurde.

Die Bestimmung des Silbergehaltes in dem *Argentum nitricum cum kalio nitrico* kann auf gewichtsanalytischem (s. S. 1099) und auf maßanalytischem Wege zur Ausführung gebracht werden.

100 Tle. des nach obigen Mengenverhältnissen bereiteten Präparates müssen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nahezu 28 Tle. Chlorsilber: $AgCl$, liefern.

Behufs maßanalytischer Bestimmung löse man etwa 1 g des Präparates (genau gewogen) in 10 ccm Wasser, füge einen Überschuß von $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung (5,85 g chemisch reinen, zuvor bei 100° getrockneten $NaCl$ zu 1000 ccm) zu und titriere den Überschuß hieran, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung (vgl. S. 160), mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zurück. Aus der Differenz läßt sich leicht die Menge $AgNO^3$ berechnen, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung $=$ 0,00585 g $NaCl$ 0,017 g $AgNO^3$ entspricht (s. oben).

Angenommen, es sei 1 g *Argentum nitricum c. kalio nitrico* angewendet, zur Lösung desselben seien 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung zugefügt und zur Rücktitration des Überschusses 0,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so würden zur Ausfällung des vorhanden gewesenen Silbernitrats $20 - 0,5 = 19,5$ ccm $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung erforderlich gewesen sein. Da 1 ccm letzterer Lösung $=$ 0,017 g $AgNO^3$ ist, so enthielt 1 g des untersuchten Präparates $19,5 \times 0,017 = 0,3315$ g $AgNO^3$ oder 33,15 Proz. $AgNO^3$.

Silberphosphat, *Argentum phosphoricum*: Ag^3PO^4, entsteht als ein gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Ammoniak farblos löslicher Niederschlag, wenn man zu der Lösung von Dreibasisch- oder von Zweibasisch-Natriumphosphat Silbernitratlösung setzt. In wässeriger konzentrierter Phosphorsäure ist das gelbe Silberphosphat in der Wärme löslich. Letztere Lösung enthält das Salz: Ag^2HPO^4.

Silberarsenit: Ag^3AsO^3, entsteht als ein gelber, **Silberarsenat**: Ag^3AsO^4, als ein rotbrauner Niederschlag, wenn man Silbernitratlösung mit arsenigsaurem, bezüglich arsensaurem Alkali versetzt. In Ammoniak und in Salpetersäure sind beide Niederschläge leicht löslich (vgl. S. 388 u. 390).

Silberborat scheidet sich als weißer Niederschlag aus beim Zusammenbringen von konzentrierter Boraxlösung mit Silbernitratlösung. Verdünnte Boraxlösung ruft nur einen gelbbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor.

Silbercarbonat, *Argentum carbonicum*: Ag^2CO^3, bildet ein blaßgel amorphes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und in Ammoniak löslic Pulver, welches sich am Lichte schwärzt und bei 200° schon in Silberox und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Dasselbe wird erhalten durch Zusatz Natriumcarbonatlösung zu Silbernitratlösung bis zur schwach alkalisch Reaktion, Auswaschen des entstandenen Niederschlages und Trocknen d selben unter Lichtabschluß bei mäßiger Wärme. Wird Silbernitratlösung überschüssiger Kaliumcarbonatlösung gesetzt, so entsteht unter Umstän ein weißer Niederschlag von Silber-Kaliumcarbonat: $AgKCO^3$. Du Auswaschen mit Wasser geht letztere Verbindung in gelbes Silbercarl nat über.

Silberchromat: Ag^2CrO^4, scheidet sich als roter, in Ammoniak u erwärmter Salpetersäure löslicher Niederschlag aus beim Vermischen v Kaliumchromat- mit Silbernitratlösung (vgl. S. 909). Aus der heiß bereitet Lösung des Silberchromats in Ammoniak scheiden sich beim Erkalten gel durchsichtige Kristalle von Silberchromatammoniak: $Ag^2CrO^4 + 4NH$ aus. Setzt man zu 20 ccm kochender Silbernitratlösung von 5 Proz., die m 10 ccm Salpetersäure von 10 bis 12 Proz. versetzt ist, Kaliumdichromatlösun so scheidet sich Silberdichromat: $Ag^2Cr^2O^7$, als dunkelrotes, kristalli sches Pulver aus. Die gleiche Verbindung resultiert auch bei Zusatz v überschüssiger Chromsäurelösung zu heißer Silbernitratlösung (Autenriet Durch Kochen mit Wasser und durch Verdunsten seiner ammoniakalisch Lösung resultiert aus dem Silberdichromat Silberchromat in grün glänzend Kriställchen, welche zerrieben ein rotes Pulver liefern.

Silberpermanganat: $AgMnO^4$, wird in großen, in Wasser schw löslichen (bei 15° C 1 : 190) Kristallen erhalten, wenn man eine erwärm Lösung äquivalenter Mengen von Kaliumpermanganat und Silbernitrat misch und dann erkalten läßt. Beim Kochen seiner Lösung wird es zersetzt.

Silbermolybdat und Silberwolframat entstehen als gelbweiß Niederschläge beim Zusammenbringen der Alkalimolybdate, bezüglich -wolfra mate mit Silbernitrat. Die Zusammensetzung derselben entspricht der de angewendeten Molybdate und Wolframate.

Schwefelverbindungen des Silbers.

Von den Verbindungen des Silbers mit dem Schwefel ist nur eine siche bekannt; dieselbe entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Silberoxyd. Di Existenz des Silbersulfürs: Ag^4S, ist noch zweifelhaft.

Silbersulfid, Schwefelsilber: Ag^2S, findet sich im Mineralreich als Silberglanz oder Glaserz in glänzenden, grauschwarzen oder ble grauen Kristallen des regulären Systems. Künstlich wird dasselbe als ble graue, kristallinische Masse durch Zusammenschmelzen von Silber un Schwefel erhalten. Bei der Fällung der löslichen Silbersalze mittels Schwefel wasserstoff oder Schwefelammonium resultiert das Schwefelsilber als ei amorpher, schwarzer Niederschlag, welcher in erwärmter Salpetersäure lös lich ist.

Das metallische Silber wird durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwar von Luft, ebenfalls in schwarzes Schwefelsilber verwandelt, wogegen es be Luftabschluß davon nicht verändert wird.

In Wasser, Ammoniak und Schwefelammonium ist das Schwefelsilbe unlöslich; heiße Salpetersäure löst es langsam zu salpetersaurem Silber auf



Das Schwefelsilber vereinigt sich mit anderen Schwefelmetallen zu Verbindungen, die sich zum Teil als wichtige Silbererze im Mineralreich finden (vgl. S. 1087).

Das Schwefelsilber bildet einen Bestandteil des Tula- oder Niellosilbers (vgl. S. 1103). Die niellierten Silberwaren zeigen schwarze Zeichnungen auf weißem Grunde, erstere werden in das Silber eingraviert und dann mit dem Niello angefüllt.

Stickstoffsilber: N^3Ag, s. S. 308; Silbernitrid: Ag^3N, s. S. 1112.

Phosphorsilber: Ag^2P^3, resultiert als schwarzgraue Masse beim Leiten von Phosphordampf über fein verteiltes Silber (Schroetter). Siehe auch S. 218.

Gold, Au.

Atomgewicht: 197,2 *(195,7 H = 1)*; ein- und dreiwertig.

Geschichtliches. Das Gold — *Aurum* — ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Wegen seiner Seltenheit, seiner schön gelben Farbe und seiner Beständigkeit an der Luft fand das Gold schon frühzeitig Verwendung zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Geräten, Münzen usw.

Im Mittelalter wurde die künstliche Darstellung des Goldes vergeblich von den Alchemisten angestrebt. Letztere bezeichneten dasselbe als *Sol*, indem sie dieses gelbe, glänzende Metall der Sonne widmeten.

Vorkommen. Das Gold kommt in der Natur in großer Verbreitung vor, aber nirgends findet es sich in größeren Massen angehäuft.

Gewöhnlich kommt das Gold im gediegenen Zustande vor, selten findet es sich in Verbindung mit Tellur und in Verbindung mit Quecksilber. Tellurverbindungen des Goldes sind enthalten in dem Schrifterz (Gold, Silber, Tellur), in dem Calaverit (Gold, Tellur), in dem Blättererz (Gold, Blei, Tellur, Schwefel), in dem Weißtellur (Gold, Silber, Blei, Tellur) usw. Eine Verbindung des Quecksilbers mit Gold findet sich in dem ebenfalls natürlich vorkommenden Goldamalgam.

Das im Mineralreich vorkommende gediegene Gold ist nie rein, sondern stets mehr oder minder legiert mit Silber. Häufig enthält dasselbe auch kleine Mengen von Kupfer und Eisen, zuweilen auch Platin, Palladium, Rhodium und andere Platinmetalle. Natürlich vorkommendes Gold, welches mehr als 36 Proz. Silber enthält, wird als Electrum bezeichnet.

Das gediegene Gold findet sich teils auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, d. h. auf Gängen, Lagern oder eingesprengt im Gestein, wie z. B. im Quarz, im Grünstein, im Glimmerschiefer, im Gneis usw. — Berggold —, teils auf sekundärer Lagerstätte, d. h. in den Ablagerungen, welche sich aus den zertrümmerten Gesteinsmassen im Laufe der Zeit gebildet haben. Sekundär ist auch das Vorkommen des Goldes in einzelnen Alluvialschichten, im Goldseifengebirge und in anderen jüngeren Formationen, sowie das in dem Sande der meisten Flüsse — Waschgold.

Das gediegene Gold findet sich in Schuppen, in Blättern, in haar-, draht-, baum- oder moosförmigen Massen, oder in kleineren oder

größeren Körnern von mehr oder minder kristallinischer Beschaffenheit. Zuweilen findet es sich auch eingesprengt in Gestalt mikroskopischer Teilchen, selten jedoch kommt es in größeren Klumpen oder in schweren, zusammenhängenden Massen vor. Besonders schwere Goldklumpen wurden gefunden bei Minsk im Gewichte von 36 kg; in Ober-Kalifornien von 70 kg; in Australien, bei Ballarat, von 68 und 92 kg, sowie im Donolydistrikt von 105 kg, in Chile von 153 kg und in Westindien von 1350 kg.

In vielen Schwefelmetallen, z. B. im Schwefelkies, im Kupferkies, im Bleiglanz, in der Zinkblende, im Arsenkies, in den meisten Silbererzen usw. kommen ebenfalls kleine Mengen von Gold vor. Auch im Meerwasser sind Spuren von Gold nachgewiesen worden.

Die goldreichsten Länder Europas sind Ungarn und Siebenbürgen. Ungleich größere Mengen Goldes als in Europa werden im Ural, in Sibirien, in Ostindien, in Abessinien, in Südafrika (Transvaal), in Kalifornien, in Mexiko, in Alaska, in Chile, in Westindien, in Neu-Schottland, in Venezuela, in Brasilien, auf Neu-Seeland und in Australien gewonnen.

Die gesamte Goldproduktion betrug im Jahre 1883 141497 kg, im Jahre 1888 169440 kg, im Jahre 1894 gegen 300000 kg, im Jahre 1903 gegen 495000 kg.

Gewinnung. Die größte Menge des zirkulierenden Goldes wird aus dem goldhaltigen Sande oder der goldhaltigen Erde auf mechanischem Wege gewonnen. Das zu diesem Zwecke angewendete Verfahren besteht in einem Schlämmprozesse, bei welchem die goldhaltigen Materialien mit Wasser derartig behandelt werden, daß die spezifisch leichteren Teile, wie Sand und Erde, weggespült werden, das spezifisch schwerere Gold dagegen zurückbleibt.

Das auf diese Weise gewonnene Gold ist nicht rein, sondern enthält außer Silber noch kleinere oder größere Beimengungen von Sand, Magneteisen, Titaneisen, zuweilen auch von Platin und von Osmium-Iridium. Um das Waschgold zu reinigen, schmilzt man es in Tiegeln mit Borax oder mit anderen Flußmitteln zusammen und führt so die unedlen Metalle und den Sand in die Schlacke über, während die edlen Metalle sich mit dem Golde legieren. An Stelle dieses Reinigungsverfahrens, welches stets ein platinhaltiges Gold liefert, behandelt man häufig das Waschgold mit Quecksilber und unterwirft das hierbei resultierende silberhaltige, aber platinfreie Amalgam der Destillation, oder man zieht das Gold mit Königswasser aus und scheidet es aus dieser Lösung mittels Eisenvitriol ab (vgl. unten).

Um das Gold aus goldhaltigen Gesteinen, in welche es eingesprengt oder eingewachsen ist, zu gewinnen, führt man das Gestein zunächst in ein feines Pulver über und unterwirft entweder letzteres ebenfalls einem Schlämmprozesse, oder man extrahiert daraus das Gold mittels Quecksilber. Das in letzterem Falle erhaltene Goldamalgam wird durch Auspressen von überschüssigem Quecksilber befreit und alsdann in eisernen Retorten der Destillation unterworfen. Das hierbei zurückbleibende Gold wird hierauf geschmolzen und in Formen gegossen.

Für die Gewinnung des Goldes hat in den letzten Jahren das Verfahren von Mac Arthur und Forrest eine hervorragende Bedeutung erlangt, da



dasselbe ermöglicht, Erze, die das Gold in feiner Verteilung enthalten, bzw. die zuvor bereits durch Schlämmen, durch Amalgamation, durch Chlorierung (s. unten) oder auf andere Weise von der Hauptmenge des leichter isolierbaren Goldes befreit waren, mit Vorteil noch weiter auf Gold zu verarbeiten.

In Transvaal werden die goldführenden Gesteine zu diesem Zwecke durch Stampfwerke in ein feines Pulver verwandelt, welches von durchfließendem Wasser als Schlamm mitgeführt wird. Letzterer fließt zunächst über Kupferplatten, welche mit einer dünnen Quecksilberschicht belegt sind, um die gröberen Goldteilchen hierdurch als Amalgam zurückzuhalten. Der abfließende Schlamm, welcher immer noch sehr beträchtliche Mengen von Gold enthält, wird hierauf mit Hilfe des Cyanidverfahrens extrahiert. Zu diesem Zwecke wird derselbe in hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottichen wiederholt bei Luftzutritt mit wässeriger 0,6- bis 1 proz. Cyankaliumlösung kalt extrahiert, wodurch das Gold als Goldcyanür-Cyankalium: $KAu(CN)^2$, in Lösung geht:

$$2Au + 4KCN + 2O + 2H^2O = 2KAu(CN)^2 + 2KOH + H^2O^2,$$
$$2Au + 4KCN + H^2O^2 = 2KAu(CN)^2 + 2KOH.$$

Ein beträchtlicher Teil des angewendeten Cyankaliums wird jedoch bei diesem Prozeß durch den Sauerstoff der Luft in Kaliumcyanat: $KCNO$, ein anderer Teil durch das Kohlensäureanhydrid der Luft, unter Cyanwasserstoffentwickelung, in Kaliumcarbonat übergeführt. Da weiter auch die in den Erzen enthaltenen Sulfide des Eisens, Kupfers usw. mit dem Cyankalium in Reaktion treten, so muß für die Extraktion des Goldes eine weit größere Menge von Cyankalium angewendet werden, als sie sich nach obigen Gleichungen theoretisch berechnet.

Aus der Goldcyanür-Cyankalium enthaltenden Lauge wird das Gold durch Zink:

$$2KAu(CN)^2 + Zn = 2Au + K^2Zn(CN)^4,$$

ausgefällt oder durch den galvanischen Strom, unter Anwendung von Kathoden aus Blei und Anoden aus Eisen, abgeschieden.

Aus goldhaltigen Eisenkiesen und aus anderen goldarmen Mineralien gewinnt man das Gold, nach dem Rösten, auch unter Anwendung des Plattnerschen Chlorierungsprozesses. Zu diesem Zwecke behandelt man das geröstete Erz in verschließbaren, geteerten Holzbottichen mit gasförmigem Chlor oder mit Chlorwasser. Hierdurch wird das Gold in lösliches Goldchlorid verwandelt, aus dessen Lösung das Gold durch Eisenvitriol oder Holzkohle als solches oder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelgold abgeschieden wird. In einer ähnlichen Weise hat man auch versucht, die Rückstände der Arsenfabrikation (Abbrände des Arsenkieses) auf Gold zu verarbeiten.

Wie bereits oben erwähnt, ist das gediegene Gold stets silberhaltig, umgekehrt enthält das aus den Silbererzen gewonnene Silber meist kleine Mengen von Gold. Man pflegt daher das direkt gewonnene Gold und Silber noch einer weiteren Scheidung zu unterwerfen, um aus ersterem das Silber, aus letzterem das Gold zu isolieren. Zu diesem Zwecke behandelt man das goldhaltige Silber mit konzentrierter Salpetersäure oder mit siedender konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei bleibt das Gold ungelöst, dagegen geht das Silber und die überwiegende Mehrzahl der sonst noch beigemengten Metalle in Lösung.

Die Scheidung mittels Salpetersäure bezeichnet man als Quartation oder als Quartscheidung, weil man früher annahm, es müsse zur voll-

ständigen Scheidung der Silbergehalt der Legierung mindestens das Dreif[...] des Goldgehaltes betragen. Es genügt jedoch schon die doppelte M[...] Silber, um bei Anwendung einer Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,320 [...] bei hinreichendem Kochen eine vollständige Scheidung des Goldes vom Si[...] herbeizuführen.

Um die Goldscheidung mittels Schwefelsäure — durch Affinier[...] oder den Affinierungsprozeß — auszuführen, ist es erforderlich, daß [...] Goldgehalt der zu scheidenden Legierung 25 Proz. und der Kupferge[...] 10 Proz. nicht übersteigt. Silberarme und kupferreiche Legierungen müs[...] deshalb erst mit der erforderlichen Menge Silbers zusammen geschmol[...] werden, ehe sie durch Affinierung geschieden werden können. Zur Scheid[...] kocht man die granulierte Legierung in Gefäßen von Gußeisen oder von P[...] zellan mit konzentrierter Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1,840 so lange, [...] die Lösung des Kupfers und Silbers in Gestalt von Sulfaten vollendet [...] Nachdem das ungelöste Gold sich bei ruhigem Stehen aus der etwas v[...] dünnten, heißen Lösung abgesetzt hat, zieht man die darüberstehende kl[...] Flüssigkeit ab, kocht das ausgeschiedene Gold nochmals mit Schwefelsä[...] aus, um es schließlich nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelz[...] mit saurem Natriumsulfat weiter zu reinigen.

Das auf diese Weise gewonnene Gold enthält meist noch $^{2}/_{1000}$ bis $^{1}/$[...] an fremden Metallen (Silber und Platin). Um das Gold auch hiervon [...] befreien, löst man dasselbe in Königswasser, fällt es aus dieser Lösung dur[...] Eisenchlorür und schmilzt das hierdurch ausgeschiedene Gold schließlich m[...] etwas Borax und Salpeter: Feingold (s. unten).

Um aus dem Silbersulfat, welches bei der Affinierung neben Kupfe[...] sulfat in großen Mengen erhalten wird, wieder metallisches Silber zu g[...] winnen, läßt man die Silbersulfatlösung unter Zusatz von etwas Wass[...] auskristallisieren und reduziert alsdann die ausgeschiedenen Kristalle vo[...] Silbersulfat mittels metallischen Eisens. Zu diesem Behufe werden die Kr[...] stalle mit Wasser angerührt und der Masse alsdann allmählich Eisen zu[...] gesetzt, so daß alles Silber gefällt wird, das noch beigemengte Kupfer abe[...] in Lösung bleibt. Die in dem Eisen enthaltenen Verunreinigungen gehe[...] beim Schmelzen des derartig reduzierten Silbers in die Schlacke über.

Elektrolytische Scheidung. In Amerika (in neuerer Zeit auch i[...] Deutschland) werden die in dem dort produzierten Silber enthaltenen, ver[...] hältnismäßig geringen Goldmengen vielfach auf elektrolytischem Wege isoliert[...] Zu diesem Zwecke werden dicke Platten aus goldhaltigem, mindestens 95 Proz[...] Ag enthaltendem Rohsilber und dünne Platten aus reinem Silber abwechselnd[...] in einem schwach salpetersauren, etwas Silbernitrat enthaltenden Bade auf[...] gehängt und alsdann ein elektrischer Strom in der Richtung vom goldhaltigen[...] Silber zum Reinsilber hindurchgeleitet. Die als Anoden fungierenden gold[...] haltigen Silberplatten lösen sich hierdurch allmählich bis auf das Gold, welches in den Musselinsäcken, mit denen die Anoden überzogen sind, als[...] Pulver verbleibt, auf. Das gelöste Silber scheidet sich als kristallinische[...] Masse an der als Kathode dienenden Platte von Reinsilber aus. Das auf[...] diese Weise gewonnene Goldpulver wird dann noch mit Salpetersäure aus[...] gekocht und schließlich mit etwas Borax und Salpeter geschmolzen.

Ist das zu scheidende Gold sehr arm an Silber, so kann das Gold auch durch Behandeln mit Königswasser in Lösung gebracht und aus dieser Lösung dann durch Eisenchlorür metallisch abgeschieden werden. Bei dieser Scheidungsmethode bleibt das Silber als Chlorsilber ungelöst.

Um reines Gold, behufs Darstellung von Goldpräparaten, aus kupferhaltigem Golde (Münzen, Schmuckgegenständen usw.) zu ge[...]



winnen, löse man 1 Tl. desselben bei mäßiger Wärme in 4 Tln. Königswasser (aus 3 Tln. reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl und 1 Tl. reiner Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3 bereitet) auf und dampfe die auf diese Weise erzielte Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff zur Verjagung des Säureüberschusses im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein. Der salpetersäurefreie, nötigenfalls durch nochmaliges Eindampfen mit etwas Salzsäure von Salpetersäure vollständig befreite Rückstand werde alsdann in der 20fachen Menge Wasser gelöst, die gelbe Lösung von dem etwa ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert, hierauf mit einem Überschuß von salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung versetzt (10 bis 12 Tle. *Liquor ferri chlorati* vom spezif. Gew. 1,226 bis 1,230, 5 bis 6 Tle. reine Salzsäure, 20 Tle. Wasser) und erwärmt:

$$2Au + 8HCl + 2HNO^3 = 2[HAuCl^4] + 2NO + 4H^2O$$
(394,3) (1168 v. 25 Proz.) (504 v. 25 Proz.) Goldchlorid-Chlorwasserstoff

$$2[HAuCl^4] + 6FeCl^2 = 2Au + 6FeCl^3 + 2HCl.$$

Das Eisenchlorür wird hierbei in Eisenchlorid verwandelt, welches mit dem vorhandenen Kupfer, Blei usw. in Lösung bleibt, während das Gold sich metallisch in Gestalt eines braunen Pulvers abscheidet. Findet bei mäßiger Erwärmung keine Vermehrung des braunen Goldniederschlages statt, so lasse man denselben absetzen, wasche ihn alsdann wiederholt durch Dekantieren aus und erhitze ihn schließlich einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, um Spuren von Basisch-Eisenchlorid und Chlorblei, welche etwa mit dem Golde gefällt sein könnten, zu entfernen. Nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser werde das fein verteilte Gold schließlich getrocknet.

Ist das zu verarbeitende Gold frei von Blei, so kann die Abscheidung desselben aus der in obiger Weise bereiteten Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff auch mittels Eisenvitriol oder, wenn dasselbe frei von Kupfer und Blei ist, auch durch Kochen mit Oxalsäurelösung bewirkt werden:

$$2[HAuCl^4] + 6FeSO^4 = 2Au + 2[Fe^2(SO^4)^3] + 2FeCl^3 + 2HCl$$
Goldchlorid-Chlorwasserstoff — Gold

$$2[HAuCl^4] + 3C^2H^2O^4 = 2Au + 6CO^2 + 8HCl.$$

Aus blei- und kupferhaltiger Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung scheidet Oxalsäure ein Gemisch von Gold mit Blei- und Kupferoxalat aus.

Um das nach der einen oder anderen Methode abgeschiedene fein verteilte Gold in zusammenhängenden Zustand überzuführen, schmelze man dasselbe in einem unglasierten Porzellantiegel oder in einem Chamottetiegel, unter Zusatz von 5 Proz. entwässertem Borax und $^1/_2$ Proz. Salpeter.

Kolloidales Gold, Goldhydrosol. Das Gold kann kolloidal in wässeriger Lösung in verschiedener Färbung erhalten werden, und zwar resultieren hochrote, blaue und schwarze Lösungen, sowie alle Arten von Übergangsfärbungen, je nach den Versuchsbedingungen, unter denen das Gold aus seinen Salzen reduziert wird. Zur Gewinnung einer rot gefärbten Goldlösung versetzt man 25 ccm einer Lösung, welche 0,6 g Goldchlorid-Chlorwasserstoff zu 1000 ccm enthält, mit 100 ccm Wasser und 3 ccm einer 0,2-normalen Kaliumcarbonatlösung und erhitzt die Mischung dann zum Sieden. Unmittelbar nach dem Aufkochen fügt man schnell portionsweise 4 ccm einer Lösung von 1 Tl. frisch destilliertem offizinellem Formaldehyd in 100 Tln. Wasser unter starkem Umrühren zu. Nach kurzer Zeit entsteht dann eine tiefrot gefärbte Lösung. Bisweilen erscheint jedoch die Färbung etwas dunkler purpurn, gelegentlich auch violett oder blauschwarz. Im letzteren Falle erscheint die Lösung im auffallenden Lichte stark getrübt.

Diese rot gefärbte Goldlösung läßt sich lange Zeit aufbewahren, so kochen und eindampfen, ohne daß sich Gold daraus abscheidet. Die du Dialyse weiter gereinigte Goldlösung ist geschmacklos. Mineralsäuren u Salze bewirken in derselben eine Ausscheidung von Gold (Zsigmondy).

Eine Lösung von kolloidalem Gold resultiert auch durch die zerstäuben Wirkung elektrischer Entladungen zwischen Goldelektroden unter Wass Wird zwischen zwei Golddrähten unter Wasser ein elektrischer Lichtbog gebildet (30 bis 40 Volt, 6 bis 10 Amp.), so entsteht durch Zerstäubung d Kathode je nach Umständen eine prächtig purpurrote oder tiefblaue gol haltige Flüssigkeit, welche sich bei monatelangem Stehen nicht entfärbt. A Zusatz von Säuren, Salzen, Kalilauge usw., sowie beim Eintrocknen und G frieren scheidet sich daraus metallisches Gold als blauschwarzes, unlöslich Pulver aus (Bredig).

In tiefblauer Lösung wird Goldhydrosol direkt erhalten, wenn zu d mit verdünnter Sodalösung genau neutralisierten Goldchloridlösung (1:100 in der Kälte Hydrazinhydratlösung (1:2000) tropfenweise zugefügt wi (Gutbier).

Auch durch Einwirkung von *Aspergillus orizae* auf Goldchloridlösun (1:1000), sowie beim Kochen verdünnter wässeriger Goldchloridlösung m etwas Alkohol (Vanino) entsteht kolloidale Goldlösung.

Trockenes kolloidales Gold ist von Henrich und Hanriot i folgender Weise dargestellt. Die zum Sieden erhitzte Lösung von 1 g Gold chlorid in 1 Liter Wasser wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und in 300 ccm einer 1,1 proz. wässerigen Brenzcatechinlösung gegossen. Di anfangs rot, dann violett gefärbte Flüssigkeit wird hierauf mit verdünnte Schwefelsäure ganz schwach sauer gemacht und zum Absetzen beiseite ge stellt. Der blau gefärbte Niederschlag ist alsdann zu sammeln, mit Alkoho von 70 Proz. auszuwaschen, in verdünntem Ammoniak zu lösen und au dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, unter Vermeidung eines Über schusses, wieder auszufällen. Nach abermaligem Sammeln und Auswasche mit Alkohol von 70 Proz. ist das Produkt bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Das Präparat enthält 90 bis 91,5 Proz. Gold. Dasselbe bildet ein violettblaues Pulver, welches in reinem Wasser, sowie in verdünnter Ammo niak- oder Sodalösung löslich ist. Durch Trocknen bei erhöhter Temperatu wird das Präparat wasserunlöslich. Durch Mineralsäuren wird die wässerige Lösung desselben gefällt.

Eigenschaften. Das Gold ist im kompakten Zustande ein charakteristisch gelb gefärbtes Metall von ausgezeichnetem Glanze und einem hohen Grade von Politurfähigkeit. Im fein verteilten Zustande bildet das Gold ein braunes Pulver.

Das natürlich vorkommende Gold findet sich zuweilen in kleinen, würfelförmigen oder oktaedrischen Kristallen des regulären Systems, welche oft zu haar- oder moosförmigen Gebilden zusammengefügt sind. In der gleichen Kristallform wird das Gold erhalten durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Metalles, oder durch Fällung einer konzentrierten Goldchloridlösung mittels Eisenvitriol oder mittels Oxalsäure.

Das spezifische Gewicht des Goldes schwankt, je nach Bearbeitung desselben, zwischen 19,26 und 19,55. Bei etwa 1100° (nach Violle bei 1035°, nach Hollborn und Day bei 1064°, nach Jaquerod und

Perrot bei 1067,2°) schmilzt das Gold zu einer blaugrünen Flüssigkeit. Erst bei den intensivsten Hitzegraden, z. B. beim Entladen einer starken elektrischen Batterie durch feinen Golddraht, ebenso im Knallgasgebläse, findet eine Verflüchtigung desselben statt.

Das Gold ist ein ziemlich weiches Metall, weicher noch als das Silber. Trotzdem besitzt es eine bedeutende Festigkeit. Von allen Metallen hat das Gold die größte Dehnbarkeit, vermöge deren es sich zu den dünnsten Blättchen (von weniger als 0,0001 mm Dicke) ausschlagen (Blattgold) und zu den feinsten Drähten (2000 m = 1 g) ausziehen läßt. Das Blattgold läßt das Licht mit blaugrüner Farbe durch.

Das Gold wird bei keiner Temperatur von Luft, von Sauerstoff und von Wasser angegriffen. Auch von Salzsäure, von Salpetersäure, von Schwefelsäure, sowie von allen einfachen Säuren, mit Ausnahme der Selensäure, wird das Gold nicht verändert, dagegen wird es von Königswasser und von Gemischen, welche freies Chlor entwickeln, leicht gelöst. Von freiem Brom wird das Gold mit gleicher Heftigkeit wie von freiem Chlor angegriffen. Weniger heftig wirkt das Jod darauf ein. Schmelzende Ätzalkalien (KOH mehr als NaOH) und schmelzender Salpeter greifen das Gold ebenfalls an. Auch von wässeriger Cyankaliumlösung wird das Gold bei Gegenwart von Luftsauerstoff gelöst.

Die Unlöslichkeit des Goldes in Salpetersäure und in Schwefelsäure findet in dem Umstande eine Erklärung, daß bei den Edelmetallen schon unmeßbar kleine Mengen ihrer Ionen genügen, um die Bildung weiterer Ionen und infolgedessen die Auflösung dieser Metalle zu verhindern. Die leichte Löslichkeit des Goldes in Königswasser, sowie in Cyankaliumlösung bei Gegenwart von Luft beruht darauf, daß hier die Möglichkeit zur Bildung von verhältnismäßig beständigen, nur komplexe, goldhaltige Ionen ($AuCl_4'$, bzw. $AuOCl_3''$ und $Au(CN)_2'$) liefernden Verbindungen gegeben ist.

In seinen Verbindungen tritt das Gold ein- und dreiwertig auf. Als einwertiges Element fungiert es in den Oxydul- oder Auroverbindungen, als dreiwertiges in den Oxyd- oder Auriverbindungen. Die Lösungen der Auriverbindungen enthalten die dreiwertigen, gelb gefärbten Auriionen $Au^{\cdot\cdot\cdot}$. Die Auroverbindungen sind als solche in Wasser kaum löslich; die wasserlöslichen Aurodoppelsalze liefern komplexe Ionen. Die Auroverbindungen enthalten vielleicht zwei Atome des dreiwertigen Goldes, die durch je zwei Affinitätseinheiten zusammengehalten werden, so daß der Atomkomplex Au_2 zweiwertig fungiert:

$$\begin{array}{c} Au-Cl \\ \| \\ Au-Cl \end{array} \qquad\qquad Au \begin{array}{l} \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \end{array}$$

Goldchlorür Goldchlorid.

Das Gold zeigt nur sehr schwach basischen Charakter, so daß einfache Verbindungen mit Oxysäuren, wie mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, entweder gar nicht oder nur als sehr leicht zersetzbare

Salze bekannt sind. Das Goldoxyd und Goldhydroxyd besitzen sogar schwach saure Eigenschaften, indem sie mit Basen Salze bilden, die als Aurate bezeichnet werden.

Die Verbindungen des Goldes sind der Mehrzahl nach gelb oder braun gefärbt. Die in Wasser löslichen Goldsalze besitzen meist einen bitteren, widrig-metallischen Geschmack. Sie wirken sämtlich als Gifte. Viele der Goldverbindungen erleiden schon durch die Einwirkung des Lichtes, unter Abscheidung von Metall, eine Zersetzung.

Auf der Haut, auf Leinwand, Wolle und anderen organischen Substanzen verursachen die löslichen Goldverbindungen, namentlich im Lichte, eine Rotfärbung — Goldflecke — (siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Derartige Goldflecke verschwinden nicht bei der Behandlung mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure. Chlorwasser und eine konzentrierte Lösung von Cyankalium entfernt dieselben allmählich.

Um derartige Flecke weiter als solche zu charakterisieren, schneide man dieselben aus, behandle sie mit erwärmtem Königswasser und verdampfe die so erhaltene Lösung, nach der Filtration, im Wasserbade zur Trockne. Nach dem Aufweichen mit wenig Wasser werde alsdann der Verdampfungsrückstand mit zinnchloridhaltiger Zinnchlorürlösung auf Gold geprüft (siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Erkennung. Alle Goldverbindungen liefern beim Schmelzen mit Soda oder mit Borax auf der Kohle gelbe duktile Flitter von metallischem Gold, welche nach dem Lösen in Königswasser das unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff angegebene Verhalten gegen Reagenzien zeigen.

Um echtes Gold oder eine echte Vergoldung von goldähnlichen Metallen zu unterscheiden, betupfe man den fraglichen Gegenstand mit einer Lösung von Kupferchlorid oder von Silbernitrat (1 : 10). Echtes Gold erleidet weder durch die eine, noch durch die andere Lösung eine Veränderung, wogegen Goldimitationen durch Kupferchloridlösung schwarz, durch Silbernitratlösung grau gefärbt werden.

Um zu unterscheiden, ob eine Münze oder ein Schmuckgegenstand aus massivem Gold besteht, oder ob derselbe nur vergoldet ist, bestimme man das spezifische Gewicht des fraglichen Objektes, wie S. 12 und 13 beschrieben ist. Das spezifische Gewicht des zu Münzen verarbeiteten Goldes schwankt zwischen 18,0 und 19,0. Das spezifische Gewicht der Goldlegierungen, welche zu Schmuckgegenständen und Geräten verarbeitet werden, nähert sich dem des Münzgoldes um so mehr, je reicher dieselben an Gold sind.

Die quantitative Bestimmung des Goldes geschieht in Gestalt von Metall, welches man zu diesem Zwecke aus den betreffenden Lösungen mittels Eisenchlorür, Eisenvitriol oder Oxalsäure abscheidet. Über die maßanalytische Bestimmung des Goldes s. S. 1141.

Anwendung. Das reine Gold findet im kompakten Zustande Verwendung zur Herstellung von Blattgold, von Golddraht, von Goldsalzen, zum Plombieren der Zähne, sowie bei der galvanischen Vergoldung. Im fein verteilten Zustande (durch Fällung einer kalten, verdünnten Goldchloridlösung mit Eisenvitriol bereitet) wird dasselbe

benutzt zum Dekorieren von Tonwaren und zum Vergolden, besonders von Glas und Porzellan. Auch als Arzneimittel hat das fein verteilte Gold zeitweilig, unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum*, eine beschränkte Anwendung gefunden.

Bei weitem ausgedehnter, als die Verwendung des reinen Goldes ist die des legierten Metalles. Das reine Gold wird wegen seiner Weichheit zu Gebrauchsgegenständen nicht verarbeitet, da es sich beim Gebrauch zu leicht abnutzen würde. Das zur Herstellung von Münzen, Geräten und Schmuckgegenständen benutzte Gold wird deshalb stets mit Kupfer oder mit Silber, oder mit beiden Metallen zugleich legiert. Hierdurch erlangt das Metall eine größere Härte, wird leichter schmelzbar und ist infolgedessen leichter zu bearbeiten.

Ein Zusatz von Kupfer verleiht dem Gold eine rötliche Farbe, man bezeichnet daher eine derartige Legierung als rote Karatierung. Die Legierungen des Goldes und Silbers besitzen eine hellere Farbe als das reine Gold; sie werden weiße Karatierung genannt. Die gemischte Karatierung enthält Gold, Kupfer und Silber; je nach dem Verhältnis der Bestandteile besitzt sie eine mehr gelbe, rötliche oder weißliche Farbe.

Der Gehalt der Legierungen an reinem Gold — Feingehalt — wurde früher und zum Teil auch jetzt noch nach Karat und Grän bestimmt, indem man 1 Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karat und den Karat in 12 Grän einteilte. Unter 14 karätigem Gold versteht man daher ein solches, welches auf 14 Karat Gold 10 Karat Kupfer oder Silber, somit also 58,33 Proz. reines Gold enthält. Gegenwärtig wird der Feingehalt des Goldes, ähnlich wie der des Silbers, in Tausendsteln angegeben.

Der Feingehalt der Goldlegierungen ist ebenso wie der des Silbers in den verschiedenen Ländern gesetzlich normiert. Zu Schmuckgegenständen wird in Deutschland meist ein 14 karätiges Gold verarbeitet, entsprechend einem Feingehalt von 0,583. Von den Goldmünzen sind die Dukaten am goldreichsten. Die holländischen Dukaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän oder von 0,9895, die österreichischen Dukaten von 23 Karat 6,5 Grän oder von 0,9809. Beide, jetzt ziemlich seltene Münzsorten bestehen nur aus Gold und Silber, während andere Goldmünzen zugleich Kupfer enthalten.

Die jetzt kursierenden deutschen, österreichischen und amerikanischen Goldmünzen, sowie des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Holland, Schweiz, Spanien, Portugal) enthalten einen Feingehalt von 21 Karat $7^1/_2$ Grän oder von 0,900. Die englischen Goldmünzen dagegen sind 22 karätig oder ihr Feingehalt beträgt 0,9166.

Nach dem Gesetz vom 16. Juni 1884, welches seit dem 1. Januar 1888 in Kraft ist, soll der Feingehalt goldener Geräte 585 oder mehr Tausendteile betragen. Schmucksachen dürfen von jedem Feingehalt hergestellt werden, jedoch ist derselbe, ebenso wie bei den Geräten, darauf anzugeben. Bei den Geräten darf die Fehlergrenze 5, bei den Schmucksachen 10 Tausendteile nicht übersteigen.

Rotkarätige Schmuckgegenstände überzieht man häufig mit einer dünnen Schicht reinen Goldes, indem man sie schwach galvanisch vergoldet, oder indem man sie mit einer Lösung von Salpeter und Kochsalz in verdünnter Salzsäure kocht.

Um den Feingehalt einer Goldlegierung annähernd zu bestimmen, be dienen sich die Goldarbeiter des Probiersteines und der Probiernadeln. Z diesem Zwecke macht man mit dem zu prüfenden Objekt einen Strich au dem Probierstein (Basalt, Kieselschiefer) und ebenso mit den Probiernadeln welche aus Goldlegierungen von bekanntem Feingehalt gefertigt sind. Au der Ähnlichkeit der Farbe der Striche und aus dem Verschwinden ode Unverändertbleiben derselben beim Betupfen mit verdünntem Königswasse (Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,34, die mit 2 Proz. Salzsäure versetzt ist zieht man einen Schluß auf den Goldgehalt der Legierung.

Genauer geschieht die Bestimmung des Feingehaltes durch Kupellatio (s. S. 1103), oder durch Lösen der Legierung in Königswasser, Abscheide des Goldes durch Eisenchlorür und Wägung des ausgeschiedenen Goldes nac dem Auswaschen, Trocknen und Glühen (vgl. S. 1127).

Die Kupellation des legierten Goldes geschieht in der Weise, daß ma eine genau gewogene Menge desselben mit reinem Blei und so viel Silbe versetzt, daß die Menge des letzteren ungefähr dreimal so viel beträgt, al die des wahrscheinlich vorhandenen Goldes. Nach der Oxydation des Bleie resultiert auf diese Weise eine Silbergoldlegierung, welche nach dem Au walzen zu einem dünnen Blech mit Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,32 gekocht wird, um schließlich das hierbei ungelöst bleibende Gold, nach den Auswaschen, Trocknen und Glühen, zur Wägung zu bringen.

Vergoldung.

Die Methoden, deren man sich bedient, um unedle Metalle mit eine dünnen Schicht reinen Goldes zu überziehen, sind ähnlich denen der Ver silberung. Die Vergoldung geschieht:

a) Durch Auftragen von Blattgold (Goldplattierung), entsprechen der Silberplattierung (s. S. 1103).

b) Durch Feuervergoldung, indem man die zu vergoldenden, gu gereinigten Gegenstände mit Goldamalgam einreibt, und alsdann das Queck silber durch Erhitzen verflüchtigt.

c) Auf nassem Wege. Die zu vergoldenden Gegenstände werden i verdünnte Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung eingetaucht oder mit eine verdünnten Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff und Natriumcarbon gekocht.

Zur Vergoldung von Stahl und Eisen dient eine Lösung von Goldchlori Chlorwasserstoff in Äther, welche auf das Metall aufgestrichen wird. Au kann man derartige Gegenstände zunächst durch Eintauchen in Kupfersulf lösung verkupfern und sie alsdann vergolden.

d) Galvanische Vergoldung. Die älteren Methoden der Vergoldu sind fast vollständig durch die galvanische Vergoldung verdrängt word Dieselbe gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung, und beruht a ähnlichen Vorgängen, wie die galvanische Versilberung (s. S. 1104). Vergoldungsflüssigkeit dient eine Lösung von Cyangold-Cyankalium (1 Goldchlorid-Chlorwasserstoff, 100 g Cyankalium, 1000 g destilliertes Wass als positive Elektrode findet eine Goldplatte Verwendung, als negative El trode dient der zu vergoldende Gegenstand. Häufig wird die Vergoldun flüssigkeit auch dadurch hergestellt, daß wässerige Cyankaliumlösung un Anwendung von Goldelektroden der Elektrolyse unterworfen wird. Das G wird hierbei als Cyangold-Cyankalium gelöst.

Gegenstände aus Kupfer oder Messing lassen sich in gut gereinigtem ıstande auch durch einfaches Eintauchen in eine kochende Lösung von rangold-Cyankalium vergolden. Gegenstände aus Silber müssen zu diesem recke vor dem Eintauchen noch mit einem Zink- oder Kupferdrahte in rührung gebracht werden.

Zur Vergoldung von Glas bedient man sich einer mit Natronlauge ver-tzten Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, welche man in das zu rgoldende Glasgefäß gießt, nachdem sie unmittelbar vorher mit einer redu-erenden Mischung aus Traubenzucker, Wasser, Alkohol und Aldehyd, oder ıs Alkohol und Aldehyd allein gemischt ist.

Zur Vergoldung von Porzellan wird entweder gefälltes Gold oder fein rteiltes Blattgold mit einem Flußmittel auf die zu vergoldenden Stellen ıfgetragen und dies alsdann in einer Muffel eingebrannt; oder man ver-endet eine Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff, Schwefelgold oder nallgold in Schwefelbalsam (*Oleum lini sulfuratum*) und brennt diese in die ı vergoldenden Gegenstände ein.

Blattgold, *Aurum foliatum*. Zur Darstellung der zarten Goldblätt-en, welche zum Vergolden von Bilderrahmen, von Buchbinderarbeiten, wie bisweilen auch arzneilich verwendet werden, gießt man reines Gold nächst in Stangen (Zaine), schlägt diese zu Platten aus und verwandelt ztere alsdann durch Walzen in dünne Bleche. Die Bleche werden hierauf nächst durch Ausschlagen zwischen Pergamentblättern, schließlich zwischen ›ldschlägerhäutchen (der äußeren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes) jene zarten Blättchen verwandelt. Die fertigen Goldblättchen pflegen ge-›hnlich in kleinen Büchern aus glattem Papier, welches mit etwas Bolus strichen ist, zum Versand zu kommen. Das echte Blattgold besteht aus hezu chemisch reinem Golde (das unechte Blattgold besteht aus einer Le-erung von Kupfer und Zink).

Die Abfälle von der Fabrikation des echten Blattgoldes liefern, mit asser oder verdünntem Honig verrieben, die echte Goldbronze, welche ch dem Anrühren mit etwas Gummischleim zum Malen und zur Gold-hrift Verwendung findet (Muschelgold).

Prüfung. In Königswasser sei das Blattgold vollständig, oder doch ır mit Zurücklassung einer Spur von Chlorsilber löslich, dagegen werde es im Erwärmen weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure angegriffen. e mit dem Blattgolde digerierte Salzsäure oder Salpetersäure werde daher ıf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder gefärbt: Kupfer —, noch tstehe dadurch ein Niederschlag: Zinn, Blei usw. Ebensowenig bewirke hwefelwasserstoffwasser in jener ammoniakalischen Flüssigkeit eine Fäl-ng: Zink, Eisen.

Verbindungen des Goldes.

Halogenverbindungen.

Chlor, Brom und Jod verbinden sich mit dem Golde anscheinend ır in je zwei Verhältnissen zu Verbindungen von der Zusammen-tzung: Auh und Auh^3 (h = Cl, Br, J).

Goldchlorür: AuCl oder Au^2Cl^2 (Goldmonochlorid, Aurochlorür), rd als ein gelbliches Pulver erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von ›ldchlorid auf 185°. Auch durch vieltägiges Erhitzen ––– Goldchlorid-

Chlorwasserstoff auf 100° C wird schließlich Goldchlorür gebildet. Wasser zerlegt dasselbe in Gold und Goldchlorid.

Goldchlorid: $AuCl^3$.

Syn.: *Aurum chloratum, Aurum muriaticum, Aurum chloratum neutrale*, Goldtrichlorid, Aurichlorid, Chlorgold.

Geschichtliches. Die Löslichkeit des Goldes in Königswasser wurde bereits im 8. Jahrh. von Geber beobachtet; auf die Kristallisierbarkeit einer derartigen Lösung machte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrh. aufmerksam.

Gasförmiges Chlor wirkt auf fein verteiltes Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich ein, und zwar nach J. Thomsen und nach E. Petersen unter Bildung von Golddichlorid: $AuCl^2$ oder Au^2Cl^4 (?). Letzteres soll eine dunkelrote, leicht zerreibliche, hygroskopische Verbindung sein, welche durch wenig kaltes Wasser und durch Alkohol in Goldchlorür und Goldchlorid, dagegen durch Erhitzen auf 185° C, oder durch heißes Wasser in metallisches Gold und Goldchlorid zerfällt. Nach G. Krüss entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Gold unter obigen Bedingungen nur ein wechselndes Gemenge von Goldtrichlorid: $AuCl^3$, und Gold. Dampft man die filtrierte, braunrote, wässerige Lösung des Einwirkungsproduktes von Chlor auf Gold bis zur Salzhaut ein, so resultieren beim Erkalten dunkelorangefarbene, hygroskopische Kristalle von wasserhaltigem Goldchlorid: $H^2AuOCl^3 + H^2O$ oder $AuCl^3 + 2H^2O$. Beim Erhitzen auf 150° geht das wasserhaltige Goldchlorid in die wasserfreie Verbindung: $AuCl^3$, über, eine dunkelbraune, kristallinische Masse, welche bei 185°, wie bereits erwähnt, in Goldchlorür und Chlor zerfällt.

Das wasserfreie Goldchlorid wird ferner erhalten, wenn Blattgold in erwärmtem flüssigem Chlor gelöst oder im Chlorstrome auf 180 bis 190° erhitzt wird. In ersterem Falle scheidet es sich in roten Nadeln aus, in letzterem sublimiert es in rötlichen Kristallen. Über 300° wirkt Chlor auf Gold nicht ein, ebensowenig wird geschmolzenes Gold von gasförmigem Chlor angegriffen. Bei etwa 1000° findet eine schwache Einwirkung, unter Bildung von Goldchlorid, statt. Die wässerige Lösung des Goldchlorids reagiert sauer, sie enthält das Gold in Gestalt des komplexen Ions $AuOCl^{3''}$, da die Verbindung $AuCl^3$ sich mit Wasser zu der zweibasischen Säure H^2AuOCl^3 vereinigt, die zum Teil in die Ionen $H^{\cdot}, H^{\cdot}$ und $AuOCl^{3''}$ zerfällt.

Löst man metallisches Gold in Königswasser auf, so enthält die dabei resultierende Lösung zwar ebenfalls Goldchlorid, jedoch läßt sich letzteres im vollkommen säurefreien Zustande daraus nur schwierig erhalten, da sich die überschüssige Säure beim Abdampfen nicht vollständig verflüchtigt. Beim Verdampfen einer derartigen Goldlösung entsteht zunächst eine Verbindung des Goldchlorids mit Chlorwasserstoff: $HAuCl^4 + 4H^2O (3H^2O)$ oder $AuCl^3 + HCl + 4H^2O (3H^2O)$, siehe unten; letztere zerfällt erst bei weiterem vorsichtigen Erhitzen, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Chlor, in ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid. Beim schwachen Glühen verbleibt metallisches Gold als Rückstand.

Das unter dem Namen Goldchlorid oder *Aurum chloratum* im Handel befindliche Präparat besteht meist nur aus Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Um aus letzterer Verbindung ein nahezu säurefreies Goldchlorid zu bereiten, setze man das Erhitzen der Verbindung im Sandbade, unter stetem Umrühren, so lange fort, bis infolge einer teilweisen Zersetzung des Goldchlorids in Goldchlorür und Chlor eine Entwickelung von Chlor beginnt. Hierauf lasse man



erkalten, löse die Masse in heißem Wasser auf, filtriere die Lösung und dampfe dieselbe im Wasserbade so weit ein, bis eine herausgenommene Probe sofort zu einer festen, rotbraunen Masse erstarrt. Die erkaltete Masse: $H^2AuOCl^3 + H^2O$ oder $AuCl^3 + 2H^2O$, werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Da der Goldchlorid-Chlorwasserstoff gegen Agenzien ein gleiches Verhalten zeigt, wie das reine, säurefreie Goldchlorid, so pflegt für praktische Zwecke meist nur erstere Verbindung zur Verwendung zu kommen.

Das Goldchlorid verbindet sich mit Chlorwasserstoff, mit vielen Metallchloriden und mit den salzsauren Salzen organischer Basen (siehe zweiten organischen Teil) zu kristallisierbaren Doppelsalzen, welche zum Teil praktische Verwendung finden.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff: $HAuCl^4 + 4H^2O(3H^2O)$ oder $AuCl^3 + HCl + 4H^2O(3H^2O)$.

Molekulargewicht: $HAuCl^4 + 4H^2O$, 412,2 (*408,94 H = 1; 412,06 O = 16*).

Molekulargewicht: $HAuCl^4 + 3H^2O$, 394,2 (*391,06 H = 1; 394,05 O = 16*).

(In 100 Tln.: $HAuCl^4 + 4H^2O$, Au: 47,86, Cl: 34,41, H: 0,24, H^2O: 17,49 oder $AuCl^3$: 73,67, HCl: 8,84, H^2O: 17,49.)

(In 100 Tln.: $HAuCl^4 + 3H^2O$, Au: 50,04; Cl: 35,99; H: 0,25; H^2O: 13,72 oder $AuCl^3$: 77,03; HCl: 9,25; H^2O: 13,72.)

Syn.: *Aurum chloratum acidum*, *Aurum chloratum chlorhydricum*, Wasserstoffgoldchlorid, Wasserstoffaurichlorid, Aurichlorwasserstoff.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff, welcher beim Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung entsteht, wird nicht selten mit dem reinen Goldchlorid verwechselt und deshalb häufig, sowohl in fester Gestalt, als auch in wässeriger Lösung, irrtümlicherweise als Goldchlorid oder als *Aurum chloratum* bezeichnet (vgl. oben).

Darstellung. 10 Tle. Feingold oder 10 Tle. reinen, metallischen Goldes (s. S. 1127) werden bei mäßiger Wärme in einem Kolben in 45 Tln. Königswasser (bestehend aus 13 Tln. Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3 und 32 Tln. Salzsäure von 25 Proz. HCl) gelöst (vgl. S. 1127), die Lösung filtriert und im Wasserbade unter Umrühren bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. Der Rückstand werde hierauf in der 3- bis 4fachen Menge Wasser wieder gelöst und unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure von neuem eingedunstet. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis kein Geruch nach Salpetersäure oder nach Chlor mehr wahrzunehmen ist. Schließlich werde die Lösung so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Alsdann werde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Ätzkalk getrockneten Atmosphäre (im Exsikkator) der Kristallisation überlassen. Letztere vollzieht sich sehr schnell, so daß die gesamte Lösung meist schon nach kurzer Zeit zu einer festen kristallinischen Masse erstarrt. Die erstarrte Masse werde darauf zerkleinert und über Ätzkalk noch so lange getrocknet, bis sie trockene Stücke von rötlichgelber Farbe bildet.

Beim langsamen Erkalten der bis zur beginnenden Salzhaut eingedampften Lösung über Ätzkalk bilden sich große, gelbe, nadel- oder tafelförmige Kristalle.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird ebenfalls gebildet, wenn man die rotgelbe Lösung des reinen Goldchlorids mit Salzsäure versetzt. Die Lösung nimmt hierdurch eine rein gelbe Farbe an.

Eigenschaften. Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff bildet nach obiger Bereitungsweise eine rötlichgelbe, kristallinische Masse, oder hellgelbe, tafelförmige bzw. blättrige oder nadelförmige Kristalle, welche je nach den Versuchsbedingungen in ihrer Zusammensetzung der Formel $HAuCl^4 + 4 H^2O$ oder $HAuCl^4 + 3 H^2O$ entsprechen. Wird das Eindampfen der Lösung des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs so lange fortgesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen sofort zu einer rotbraunen Masse erstarrt, so enthält das auf diese Weise erzielte Präparat einen der Formel $HAuCl^4 + 3 H^2O$ entsprechenden Wassergehalt. Das gleiche ist der Fall bei den nadelförmigen Kristallen, welche sich bei freiwilliger Verdunstung der Lösung des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs in absolutem Alkohol über Ätzkalk bilden. Die 3 Mol. H^2O enthaltenden Kristalle des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs verlieren im Exsikkator nicht an Gewicht, wogegen der mit 4 Mol. H^2O kristallisierte Goldchlorid-Chlorwasserstoff unter diesen Bedingungen leicht 1 Mol. Wasser abgibt.

In Wasser, Alkohol und Äther ist der Goldchlorid-Chlorwasserstoff leicht löslich. Die Lösung besitzt gelbe Farbe, saure Reaktion und herben, bitteren, metallischen Geschmack. Dieselbe ist giftig und färbt die Haut, die Nägel und andere organische Stoffe am Lichte purpurrot. An der Luft zerfließt der Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Durch Holzkohle wird aus der wässerigen Lösung desselben alles Gold als solches abgeschieden. Beim Erhitzen schmilzt derselbe und erleidet allmählich eine Zersetzung, indem Chlorwasserstoff und Chlor entweichen und zunächst ein Gemenge aus Goldchlorür und Goldchlorid und schließlich Goldchlorür, bezüglich Gold zurückbleibt.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff trägt den Charakter einer einbasischen Säure: Goldchlorwasserstoffsäure. Die sauer reagierende wässerige Lösung, sowie die der Salze der Goldchlorwasserstoffsäure, welche gewöhnlich als Doppelsalze angesehen werden, enthalten die einwertigen Anionen $AuCl^{4'}$.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff findet eine Anwendung in der Photographie, zur Herstellung von Vergoldungsflüssigkeiten, sowie als Reagens auf Alkaloide (s. II. organischen Teil). Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde in wohlverschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Goldchlorids und des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs ergibt sich durch die trockene Beschaffenheit der Präparate, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und den richtigen Goldgehalt derselben. Über die Bestimmung des letzteren siehe offizinelles Goldchlorid-Chlornatrium. Reines Goldchlorid: $AuCl^3$, enthält 64,96 Proz. Gold, reiner Goldchlorid-Chlorwasserstoff 47,86, bzw. 50,04 Proz. Gold (siehe oben). Das Präparat rieche nicht nach Salzsäure oder nach Chlor. Die mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzte, zuvor durch Erwärmen mit etwas Oxalsäure von Gold befreite wässerige Lösung

l : 10) zeige beim Überschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zone: alpetersäure.

Um sich von der Abwesenheit des Kupfers, Eisens und anderer fremder letalle zu überzeugen, scheide man aus einer Probe der Präparate das Gold urch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel ab, erwärme den aus Gold betehenden Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser und prüfe die filtrierte 'lüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelammonium.

Beim Verdunsten hinterlasse der wässerige Auszug des beim vorsichtigen ilühen (s. oben) restierenden Goldes keinen Rückstand: Chlornatrium usw.

Die wässerige Lösung des Goldchlorids, sowie die des Goldchlorid-Chlor'asserstoffs zeigen folgende Reaktionen: Schwefelwasserstoff scheidet us der kalten Lösung alles Gold in Gestalt von schwarzbraunem Schwefel›ld ab, unlöslich in Salpetersäure und in farblosem Schwefelammonium, lös›h in Königswasser, Cyankalium und in gelbem Schwefelammonium. In ißer Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff zu Metall duziert. Schwefelammonium fällt aus Goldchloridlösung braunschwarzes hwefelgold, welches sich in einem Überschusse des Fällungsmittels beim 'wärmen größtenteils wieder löst, sobald letzteres durch einen Gehalt an ›lysulfid gelb gefärbt ist.

Ätzende Alkalien erzeugen einen rötlichgelben, im Überschuß des illungsmittels leicht löslichen Niederschlag. Gebrannte Magnesia scheidet aunes Goldoxyd-Magnesium (Magnesiumaurat) ab. Alkalicarbonate wirken in der Kälte keine Fällung, erst in der Siedehitze findet eine Abheidung von rötlichgelbem Goldhydroxyd statt. Ammoniakflüssigkeit ıd Ammoniumcarbonat fällen braungelbes Knallgold: $2(AuN + NH^3) \cdot 3H^2O$ oder $2(Au.NH)NH^3 + 3H^2O$ (Raschig).

Die meisten unedlen Metalle, ebenso Quecksilber, Silber, Platin und alladium scheiden aus Goldlösung das Gold teils als braunes Pulver, teils s glänzenden Überzug ab. Eine gleiche Abscheidung bewirken reduzierend irkende Agenzien, wie z. B. Eisenvitriol, Eisenchlorür, Kupferchlorür, Anmonchlorür, arsenige Säure, schweflige Säure, phosphorige Säure, Arsenasserstoff, Antimonwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Stickoxyd usw. Auch iele organische Verbindungen scheiden aus Goldlösung teils kolloidales (siehe . 1127 u. f.), teils metallisches Gold, teils auch ein rotes Goldoxyd ab.

Oxalsäure ruft beim Erwärmen in stark verdünnter Goldchloridisung zunächst nur eine blaue Färbung hervor, welche allmählich in inen rotbraunen Niederschlag von metallischem Gold übergeht. Eine leiche Reaktion bewirkt Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung schon in der 'älte. Papier, Leinwand, Seide, Wolle, besonders auch die Haut und ver›hiedene andere organische Substanzen werden durch Goldlösung, namentch im Lichte, schön rot gefärbt.

Eine verdünnte, etwas Zinnchlorid enthaltende Auflösung von Zinnhlorür (Zinnchlorürlösung, welche mit etwas Chlorwasser digeriert ist), sowie uch Zinnchlorürlösung allein, rufen auch in den verdünntesten Goldchloridisungen (1 : 100000) eine purpurrote bis rotbraune Färbung hervor. In onzentrierteren Goldchloridlösungen bewirkt dieses Reagens einen dunkelurpurroten, bisweilen rotbraunen Niederschlag eines Gemisches, welches als assiusscher Goldpurpur oder als Mineralpurpur bezeichnet wird. 'asselbe besteht aus zinnoxydhaltigem, fein verteiltem, kolloidalem Gold, zw. aus einem Gemenge von kolloidaler Zinnsäure mit kolloidalem Gold Zsigmondy).

Zur Darstellung des Zinn-Goldpurpurs löse man nach M. Müller die 9 g SnO^2 äquivalente Menge $SnCl^4$ in 200 ccm Wasser, füge Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zu, sodann 1 g Gold als Goldchlorid-Chlorwasserstoff und etwas Traubenzucker. Nach Verdünnung der Mischung zu 300 ccm erhitze man, bis der brillanteste Farbenton eingetreten ist.

Eine weitere sehr empfindliche Goldreaktion ist nach Carnot die folgende: Zu einer schwach sauren, sehr verdünnten Goldchloridlösung füge man einige Tropfen Arsensäurelösung, einige Tropfen Eisenchloridlösung, eine geringe Menge Salzsäure und eine geringe Menge Zinkfeile: Rosa- bis Purpurfärbung. Letztere Färbung soll noch wahrnehmbar sein bei Gegenwart von $^1/_{100}$ mg Gold in 100 g Flüssigkeit. Ersetzt man die Arsensäure durch Phosphorsäure, so tritt Violett- oder Blaufärbung ein. Auch die Reaktionen, welche auf der Bildung von kolloidalem Gold (s. S. 1127 u. f.) beruhen, sind von großer Empfindlichkeit.

Jodkalium veranlaßt, wenn es zu Goldlösung gesetzt wird, zunächst eine Abscheidung von Jod und gelbem Goldjodür: AuJ; bei weiterem Zusatz von Jodkalium bildet sich grünes Goldjodid: AuJ^3, welches in einem Überschusse des Fällungsmittels unter Bildung von Kaliumgoldjodid löslich ist.

Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung; Ferricyankalium ist ohne Einwirkung. Cyankalium scheidet aus Goldchloridlösung zunächst einen gelben Niederschlag ab, welcher sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels, unter Bildung komplexer Auricyanionen $Au(CN)^{4\prime}$, zu einer farblosen Flüssigkeit wieder auflöst. Letztere enthält Cyangold-Cyankalium: $KAu(CN)^4 + 1^1/_2 H^2O$, bzw. $Au(CN)^3 + KCN + 1^1/_2 H^2O$, in Lösung.

Schwefelcyankalium veranlaßt in überschüssiger Goldchloridlösung zunächst eine gelbe, kristallinische Fällung, welche jedoch beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet. Fügt man zu verdünnter Goldchloridlösung einen Überschuß von Schwefelcyankaliumlösung, so entsteht zunächst eine Rotfärbung, welche jedoch schnell in einen gelblichroten Niederschlag von Schwefelcyangold-Schwefelcyankalium: $KAu(CNS)^4$, bzw. $Au(CNS)^3 + KCNS$, übergeht. Macht man diese Mischung mit Natronlauge alkalisch, gießt sie auf eine blanke Silbermünze und legt dann ein Zinkkorn hinein, so bekleidet sich die Münze, selbst bei Gegenwart von nur sehr geringen Goldmengen, allmählich mit einem gelben Überzuge von metallischem Gold.

Über das Verhalten gegen Hydrazin, Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd s. S. 1164.

In einer ähnlichen Weise, wie mit Chlorwasserstoff, verbindet sich auch das Goldchlorid, wie bereits erwähnt, mit vielen löslichen Chloriden zu kristallisierbaren Doppelverbindungen. Letztere Verbindungen lassen sich als Salze der Goldchlorwasserstoffsäure (s. S. 1136) auffassen, in welcher der Wasserstoff durch die betreffenden Metalle ersetzt ist.

Diese Doppelverbindungen des Chlorgoldes entstehen, wenn man reines Goldchlorid oder reinen Goldchlorid-Chlorwasserstoff mit den betreffenden Chloriden in äquivalenten Mengen zusammenbringt und die Lösung beider Salze zur Kristallisation eindampft.

Das Goldchlorid-Chlorkalium oder Kaliumaurichlorid: $KAuCl^4$ oder $AuCl^3 + KCl$, kristallisiert aus stark saurer Lösung mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser in hellgelben, nadelförmigen Kristallen, dagegen aus der neutralen oder schwach sauren Lösung in gelben, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten.



Goldchlorid-Chlornatrium: $NaAuCl^4 + 2H^2O$ oder $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$.

Molekulargewicht: 398,2 *(395,06 H = 1; 398,08 O = 16).*

(In 100 Tln., Au: 49,54, Cl: 35,62, Na: 5,79, H^2O: 9,05 oder $AuCl^3$: 76,25, NaCl: 14,70, H^2O: 9,05.)

Syn.: *Auro-natrium chloratum crystallisatum, Auri-natrium chloratum crystallisatum, Sal auri Figuier*, kristallisiertes Natriumaurichlorid, kristallisiertes Chlorgold-Chlornatrium, kristallisiertes Chlorgoldnatrium, Figuiersches Goldsalz.

Geschichtliches. Das Goldchlorid-Chlornatrium ist zuerst von Figuier (1822) im reinen kristallinischen Zustande dargestellt worden.

Darstellung. 10 Tle. Feingold oder 10 Tle. reinen Goldes (s. S. 1127) werden zunächst, wie S. 1135 angegeben, in salpetersäurefreien Goldchlorid-Chlorwasserstoff verwandelt.

An Stelle des reinen metallischen Goldes können zur Darstellung des Goldchlorids und seiner Verbindungen auch holländische oder österreichische Dukaten, welche kein Kupfer, sondern nur eine kleine Menge Silbers enthalten, zur Anwendung kommen, da letzteres beim Auflösen des Goldes in Königswasser als Chlorsilber ungelöst bleibt.

Der nach dem Verdampfen der Goldlösung verbleibende Rückstand von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde mit einer filtrierten Lösung von 4 Tln. reinen, getrockneten Chlornatriums in 20 Tln. Wasser aufgenommen, das Gemisch bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Kristallisation über Ätzkalk beiseite gestellt. Die sich ausscheidenden Kristalle sind nach vollständigem Abtropfen vor Licht geschützt bei mäßiger Wärme zu trocknen:

$$(HAuCl^4 + 4H^2O) + NaCl = (NaAuCl^4 + 2H^2O) + HCl + 2H^2O.$$

10 Tle. reinen Goldes liefern der Theorie nach 20,19 Tle. Goldchlorid-Chlornatrium: $(NaAuCl^4 + 2H^2O)$:

$$197,2 : 398,2 = 10 : x;\ x = 20,19.$$

Eigenschaften. Das Goldchlorid-Chlornatrium bildet orangegelbe, rhombische, tafel- oder säulenförmige Kristalle, welche in Wasser (1 : 1) und in Alkohol leicht mit gelber Farbe löslich sind. An der Luft sind die Kristalle beständig, auch vom Lichte werden dieselben nur wenig verändert. Das Goldchlorid-Chlornatrium besitzt schwach saure Reaktion und einen herben, widrig-metallischen Geschmack. Das Chlorgold-Chlornatrium verliert sein Kristallwasser nur sehr schwierig, es kann daher im Wasserbade erhitzt werden, ohne daß es einen Gewichtsverlust erleidet. Bei Rotglut erleidet das Salz unter Entwickelung von Chlor eine Zersetzung, jedoch ist ein längeres Erhitzen erforderlich, um alles Chlorgold vollständig zu zerlegen.

Das Goldchlorid-Chlornatrium findet als Goldsalz Anwendung in der Photographie und zum Vergolden, seltener kommt es als Arzneimittel zur Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des kristallisierten Goldchlorid-Chlornatriums ergibt sich zunächst durch die gute Ausbildung der Kristalle, sowie durch die trockene Beschaffenheit, die vollkommene Luftbeständigkeit und die Lös-

lichkeit derselben in absolutem Alkohol. Der Goldgehalt derselben (über dessen Bestimmung s. unten) betrage möglichst annähernd 49,54 Proz.

Über die Prüfung auf Kupfer usw. siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Offizinelles Goldchlorid-Chlornatrium (*Pharm. germ., Ed. III*).

Syn.: *Auro-natrium chloratum officinale, Auri-natrium chloratum officinale, Sal auri di Gozzi*, offizinelles Natriumaurichlorid, offizinelles Chlorgold-Chlornatrium, offizinelles Chlorgoldnatrium, offizinelles Goldsalz, Gozzisches Goldsalz.

Geschichtliches. Das mit Kochsalz gemischte Goldchlorid-Chlornatrium ist durch Gozzi in den Arzneischatz eingeführt worden.

Das Chlorgold-Chlornatrium, welches die *Pharm. germ., Ed. III*, zur arzneilichen Anwendung kommen läßt, ist nicht die reine, im vorstehenden beschriebene Verbindung, sondern ein Gemenge derselben mit überschüssigem Chlornatrium.

Darstellung. Die aus 10 Tln. reinen Goldes, wie S. 1127 beschrieben, bereitete Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade unter Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer kristallinischen, salpetersäurefreien Masse erstarrt. Hierauf füge man der bis zu diesem Punkte eingedampften Masse 15,4 Tle. fein gepulverten reinen Chlornatriums zu, verreibe dieselbe damit innig und setze alsdann das Erwärmen im Wasserbade noch so lange fort, bis die Masse vollkommen trocken geworden ist und bis aus derselben keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten bringe man das Salz in wohl verschließbare Gefäße und bewahre dasselbe geschützt vor Licht auf.

10 Tle. reinen Goldes liefern der Theorie nach 15,4 Tle. Goldchlorid: $AuCl^3$; da ferner 10 Tle. Gold zur Bildung von reinem Goldchlorid-Chlornatrium: $(NaAuCl^4 + 2H^2O)$, 2,97 Tle. Chlornatrium und 1,83 Tle. Wasser erfordern, so muß die Ausbeute an $NaAuCl^4 + 2H^2O$ 20,2 Tle. betragen:

$$\underset{(197,2)}{Au} : \underset{(303,7)}{AuCl^3} = 10 : x;\ x = 15,4$$

$$\underset{(197,2)}{Au} : \underset{(58,5)}{NaCl} = 10 : x;\ x = 2,97$$

$$\underset{(197,2)}{Au} : \underset{(36)}{2H^2O} = 10 : x;\ x = 1,83.$$

Das in obiger Weise dargestellte Präparat besteht somit aus einem Gemische von 20,20 Tln. Goldchlorid-Chlornatrium: $[NaAuCl^4 + 2H^2O]$, und $15,4 - 2,97 = 12,43$ Tln. unveränderten Chlornatriums, oder 100 Tle. des Präparates enthalten 61,90 Tle. Goldchlorid-Chlornatrium: $[NaAuCl^4 + 2H^2O]$ (entsprechend 47,20 Tln. Goldchlorid: $AuCl^3$, oder 30,66 Tln. Gold: Au) und 38,10 Tle. beigemengten Chlornatriums.

Eigenschaften. Das offizinelle Goldchlorid-Chlornatrium ist ein pomeranzengelbes, an der Luft allmählich feucht werdendes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser vollständig löslich ist.

Das Präparat besitzt saure Reaktion und einen scharfen, widrig-metallischen Geschmack. Am Lichte besitzt das offizinelle Goldchlorid-Chlornatrium eine geringere Beständigkeit als die reine Verbindung,

dasselbe ist daher mit Rücksicht auf die leicht eintretende Reduktion, vor Licht geschützt, in wohl verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Auch beim Liegen an der Luft unterscheidet sich das offizinelle Präparat von der reinen Verbindung, indem letztere luftbeständig ist, ersteres dagegen allmählich Feuchtigkeit anzieht, und zwar besonders dann, wenn zur Darstellung desselben kein reines Chlornatrium verwendet wurde.

Das offizinelle Goldchlorid-Chlornatrium findet besonders zu arzneilichen Zwecken Verwendung, seltener gelangt es in der Photographie und zum Vergolden zur Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen Goldchlorid-Chlornatriums ergibt sich zunächst durch die im vorstehenden erörterten Eigenschaften, hauptsächlich aber durch das Vorhandensein des richtigen Goldgehaltes. Zur Bestimmung des letzteren wäge man ungefähr 1 g des zu prüfenden Salzes genau ab, löse dasselbe in der 20fachen Menge Wasser und scheide aus dieser Lösung das Gold durch Zusatz von Eisenchlorürlösung ab (vgl. S. 1127). Nach dem vollständigen Absetzen werde die überstehende Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Golde abfiltriert, letzteres mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, alsdann auf demselben Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Menge Goldes betrage etwa 30 Proz. des angewendeten Salzes.

Die *Pharm. germ., Ed. III,* läßt den Goldgehalt des offizinellen Goldchlorid-Chlornatriums durch vorsichtiges Erhitzen desselben im bedeckten Porzellantiegel zum Glühen, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Wägen des zurückbleibenden Goldes ermitteln. Da das Goldchlorid-Chlornatrium sich beim Glühen nur langsam unter Abscheidung von Gold zersetzt, so ist diese Operation längere Zeit fortzusetzen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Goldchlorid-Chlornatrium: [$NaAuCl^4 + 2H^2O$], kann in dem offizinellen Präparat auch durch Extraktion des letzteren mit käuflichem absolutem Alkohol zur Ausführung gebracht werden. Zu diesem Behufe wäge man etwa 1 g des zu prüfenden Präparates genau ab, schütte es in ein gewogenes Filter (s. S. 268) und übergieße es so lange mit kleinen Mengen des erwähnten Alkohols, bis dieser nicht mehr gefärbt abfließt. Hierauf trockne man das Filter mit Inhalt bei 100° bis zum konstanten Gewichte und wäge. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters entspricht dem Gehalte des Präparates an ungebundenem Chlornatrium. Derselbe übersteige in diesem Falle 38 Proz. nicht erheblich!

Am schnellsten läßt sich der Goldgehalt im *Auro-Natrium chloratum* maßanalytisch bestimmen. 0,2 bis 0,3 g (genau gewogen) des zu prüfenden Präparates werden in einem Kölbchen in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit 25 ccm Arsenigsäureanhydridlösung (4,95 g As^2O^3 : 1000 ccm, s. S. 214) versetzt. Hierauf erwärme man die Mischung auf dem Wasserbade, bis alles Gold schwammig ausgeschieden ist (10 bis 15 Minuten), lasse alsdann erkalten, übersättige mit gepulvertem Natriumbicarbonat und titriere den Überschuß an As^2O^3 mit $\frac{1}{10}$-Normal-Jodlösung (Stärkelösung als Indikator) zurück. Nach der Gleichung:

$$\underset{(594)}{3As^2O^3} + \underset{(788,8\ Au)}{4AuCl^3} + 6H^2O = 4Au + 3As^2O^5 + 12HCl$$

entsprechen 594 g As^2O^3 788,8 g Au, oder 1 ccm obiger As^2O^3-Lösung 0,006573 g Au (E. Rupp).

Über die Prüfung des Präparates auf Kupfer usw. siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Enthält das Präparat freie Salzsäure, so macht sich dies schon durch den Geruch bemerkbar; noch mehr wird dieselbe angezeigt durch die Nebel, welche ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab in der Nähe des Salzes hervorruft.

Goldchlorid-Chlorammonium oder Ammoniumaurichlorid: NH^4AuCl^4 oder $AuCl^3 + NH^4Cl$, kristallisiert aus neutraler Lösung in gelben, rhombischen Tafeln, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten: $NH^4AuCl^4 + 2H^2O$, wogegen aus saurer Lösung sich das Salz: $NH^4AuCl^4 + H^2O$, in monoklinen Täfelchen abscheidet.

Auch mit den Chloriden des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums, sowie mit denen des Zinks, Nickels, Kobalts, Mangans vereinigt sich das Goldchlorid zu kristallisierbaren, leicht löslichen Doppelverbindungen, welche denen des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorammoniums in der Zusammensetzung entsprechen, z. B. $Ca(AuCl^4)^2 + 6H^2O$.

Goldchlorid-Chlorsilber: $AgAuCl^4$, Silberchloraurat, wird erhalten durch wiederholtes Eindampfen von Goldchlorid-Chlorwasserstoff (aus 4 Tln. Gold bereitet) mit Silbernitrat (aus 1 Tl. Silber dargestellt) mit konzentriertester Salpetersäure. Kleine, glänzende, orangerote Nadeln, welche durch Wasser langsam in AgCl und $AuCl^3$ zersetzt werden (F. Herrmann).

Goldbromür: AuBr oder Au^2Br^2, entsteht als graugelbes, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Goldbromid-Bromwasserstoff auf 115° C.

Goldtribromid: $AuBr^3$, bildet eine schwarze, kristallinische Masse, darstellbar durch Ausziehen des Produktes, welches durch Einwirkung von flüssigem oder dampfförmigem Brom auf Goldpulver entsteht, mit wasserfreiem Äther oder mit lauwarmem Wasser. Auch durch Behandeln von fein verteiltem Gold mit überschüssigem Bromwasser wird allmählich Goldbromid gebildet. Goldbromid-Bromwasserstoff: $[HAuBr^4 + 5H^2O]$, kristallisiert in dunkel zinnoberroten, luft- und lichtbeständigen Nadeln. Derselbe entsteht durch Lösen von $AuBr^3$ in Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Ätzkalk (Thomsen).

Kaliumgoldbromid: $KAuBr^4 + 2H^2O$, bildet dunkelrote, ziemlich beständige, monokline Prismen, zu erhalten durch Zusammenbringen von Gold, Brom und Bromkalium in äquivalenten Mengen in einer Stöpselflasche mit der 25fachen Menge Wasser vom Bromkaliumgewicht. Ist das Gold gelöst, so verdampft man die Lösung zur Kristallisation (Schottländer).

Goldjodür: AuJ oder Au^2J^2 (*Aurum jodatum*, Goldmonojodid, Aurojodid), scheidet sich, gemengt mit freiem Jod, aus, wenn man eine Lösung von Goldchlorid vorsichtig mit Jodkalium versetzt:

$$AuCl^3 + 3KJ = AuJ + 3KCl + 2J.$$

Ein Überschuß von Jodkalium ist zu vermeiden, da hierdurch das Goldjodür in Goldjodid verwandelt wird und dieses mit Jodkalium sich zu löslichem Goldjodid-Jodkalium verbindet.

Darstellung. Die aus 10 Tln. reinen Goldes, wie S. 1127 erörtert, bereitete Auflösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand in 300 Tln. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung füge man alsdann unter Umrühren eine Auflösung von 25 Tln.



dkalium in 100 Tln. Wasser, lasse den entstandenen Niederschlag absetzen ıd gieße die darüber stehende Flüssigkeit klar ab. Zur Entfernung des sien Jods, welches dem auf diese Weise abgeschiedenen Goldjodür beimengt ist, setze man hierauf zu dem Niederschlage so viel einer wässerigen isung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium, bis derlbe eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Alsdann wasche man den ederschlag durch wiederholtes Dekantieren aus, sammle ihn auf einem lter, presse ihn zwischen Fließpapier und trockne ihn schließlich im Dunkeln ischen 20 und 30° C.

Eigenschaften. Das Goldjodür, welches früher als *Aurum jodatum* ıe beschränkte arzneiliche Anwendung fand, bildet ein gelbes, in Wasser löslıches, leicht zersetzbares Pulver, welches schon bei gewöhnlicher Temratur allmählich in seine Bestandteile zerfällt. Durch Erwärmung oder rch Aufbewahrung im Lichte wird diese Zersetzung beschleunigt. Äther legt das Goldjodür ebenfalls in seine Bestandteile. Ebenso wirkt auch kohol, nur findet hierdurch die Zersetzung langsamer statt.

Goldjodid: AuJ^3 (Goldtrijodid, Aurijodid), ist nur schwierig im reinen stande darzustellen (vgl. S. 1138).

uerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Goldes.

Wie bereits im vorstehenden erwähnt, verbindet sich das Gold :ht direkt mit dem Sauerstoff. Auf indirektem Wege lassen sich gende Verbindungen darstellen:

Au^2O: Goldoxydul,
Au^2O^2: Goldoxyduloxyd,
Au^2O^3: Goldoxyd.

Letzterer Verbindung entspricht ein Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$; das m Goldoxydul entsprechende Goldhydroxydul: Au.OH, ist nur wenig kannt.

Goldoxydul: Au^2O (Goldmonoxyd), wird als ein braunviolettes lver erhalten bei der Behandlung von Goldchlorür mit kalter, verdünnter lilauge, oder reiner, wenn eiskalte Goldbromid-Bromkaliumlösung mit ıwefliger Säure vorsichtig entfärbt und dann mit Kalilauge versetzt wird. letzteren Falle scheidet sich anscheinend zunächst sehr fein verteiltes, ıkel violett gefärbtes Goldhydroxydul: Au.OH, aus, welches sich in nem kalten Wasser mit indigblauer Farbe löst, beim Erwärmen aber, er Bildung von Goldoxydul, wieder ausgeschieden wird (G. Krüss).

Salzsäure zerlegt das Goldoxydul in Gold und Goldchlorid, Schwefelre und Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Trotzdem das Goldoxydul mit sauerstoffhaltigen Säuren sich nicht ekt verbindet, besitzt es doch den Charakter eines schwach basischen ydes, indem sich auf indirektem Wege einige Goldoxyduldoppelsalze darlen lassen.

Goldoxyduloxyd: Au^2O^2 oder $Au^2O . Au^2O^3$, bildet ein hygroskohes, dunkel ockerbraunes Pulver. Es wird durch längeres Erhitzen von ldhydroxyd auf 150° C erhalten. Ein Hydrat: $3 Au^2O^2 + 2 H^2O$, entsteht lockeres, schwarzes Pulver beim Übergießen von Aurosulfat: $Au^2(SO^4)^2$ S. 1146), mit Wasser (Schottländer).

Goldoxyd: Au^2O^3 (Goldtrioxyd), wird als ein schwarzbraunes Pulver ıalten beim Erhitzen von Goldhydroxyd auf 100°. Stark ... etzt

es sich in Gold und Sauerstoff. Das Goldoxyd besitzt den Charakter eines säurebildenden Oxydes.

Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$.

Syn.: *Aurum oxydatum, Acidum auricum, Crocus solis,* Goldoxyd, Goldsäure.

Darstellung. Die aus 10 Tln. reinen Goldes, wie S. 1135 erörtert, bereitete Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der hierbei verbleibende Rückstand in 300 Tln. Wasser gelöst. Nach der Filtration versetze man diese zuvor erwärmte Lösung mit so viel Basisch-Magnesiumcarbonat (G. Krüss), das mit Wasser zu einer gleichmäßigen Milch angerührt ist, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und stelle das Gemisch dann einige Zeit, unter öfterem Umrühren, beiseite. Hierauf wasche man den aus Goldhydroxyd, Magnesiumaurat: $Mg(AuO^2)^2$, und etwas überschüssigem Basisch-Magnesiumcarbonat bestehenden Niederschlag wiederholt durch Dekantieren aus, füge alsdann so viel verdünnte, reine Salpetersäure (1 : 20 verdünnt) zu, daß das Gemisch stark sauer reagiert, und überlasse dasselbe, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden sich selbst. Nachdem durch die Salpetersäure der Niederschlag in Goldhydroxyd übergeführt und die überschüssige Magnesia gelöst ist, gieße man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und behandle denselben von neuem mit verdünnter Salpetersäure. Hierauf wasche man den Niederschlag von neuem durch Dekantieren aus, sammle ihn schließlich auf einem Filter, presse ihn nach dem vollständigen Aussüßen zwischen Fließpapier und trockne schließlich das Präparat im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur. Das von der Salpetersäure gelöste Gold kann durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelgold abgeschieden und dann, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Glühen in Gold verwandelt werden.

Eigenschaften. Das Goldhydroxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen gelben bis braunen Niederschlag, welcher getrocknet ein braunes Pulver liefert. Am Lichte und beim Erhitzen auf 250° C erleidet das Goldhydroxyd eine Zersetzung in Gold, Wasser und Sauerstoff. Längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet, zeigt das Goldhydroxyd die Zusammensetzung $Au^2O^3 + H^2O$ oder $AuO.OH$. Über die Veränderungen bei 100° und 150 bis 160° C s. oben.

Das Goldhydroxyd fand früher unter der Bezeichnung *Aurum oxydatum* eine arzneiliche Anwendung.

Das Goldhydroxyd zeigt in seinem Verhalten kaum basische Eigenschaften, sondern besitzt mehr den Charakter einer schwachen Säure. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf. Reichlicher wird das Goldhydroxyd von konzentrierter Salpetersäure gelöst. Aus diesen Lösungen wird jedoch durch Zusatz von Wasser das Goldhydroxyd vollständig wieder abgeschieden. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen das Goldhydroxyd als Goldchlorid, bezüglich Goldbromid auf; Jodwasserstoffsäure führt es unter Abscheidung von Jod in Goldjodür über.

Übergießt man das frisch gefällte Goldhydroxyd mit Ammoniakflüssigkeit oder mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, so verwandelt es sich in ein gelbbraunes Pulver, welches im trockenen Zustande schon bei gelindem Erwärmen oder durch Stoß mit großer Heftigkeit und mit starkem Knalle explodiert — Knallgold, *Aurum fulminans.* Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften, vielleicht auch mit gleicher Zusammensetzung wie obiges



Knallgold, entsteht beim Fällen von Goldchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Ammoniumcarbonat. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen entspricht nach sorgfältigem Trocknen über P^2O^5 der Formel $2\,[(Au.NH)NH^2] + 3\,H^2O$ oder $2\,[AuN + NH^3] + 3\,H^2O$ (Raschig).

Vermöge seiner Eigenschaft als schwache Säure löst sich das Goldhydroxyd leicht in ätzenden Alkalien auf, unter Bildung von sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten. Aus diesem Grunde kann das Goldhydroxyd aus Goldchloridlösung nicht durch ätzende Alkalien abgeschieden werden. Die goldsauren Salze sind nach der Formel $MAuO^2$ ($M =$ einwertiges Metall) zusammengesetzt und können abgeleitet werden von einer einbasischen Metagoldsäure: $HAuO^2$ oder $AuO.OH = Au(OH)^3 - H^2O$.

Das **Kaliumaurat**: $KAuO^2 + 3\,H^2O$, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung des Goldhydroxyds in Kalilauge im Vakuum in gelblichen Nadeln aus.

Verbindungen des Goldes mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Beständige, gut charakterisierte Goldsalze sauerstoffhaltiger Säuren sind meist nur in Gestalt weniger Doppelsalze von Goldoxydulsulfit und -thiosulfat mit anderen Sulfiten und Thiosulfaten bekannt. In diesen Doppelsalzen tritt das Gold, entsprechend den einfachen Oxydul- oder Auroverbindungen, scheinbar als ein einwertiges Element auf. Die den Goldoxyd- oder Auriverbindungen entsprechenden, als solche wenig beständigen Salze leiten sich von den betreffenden Säuren derartig ab, daß in denselben entweder drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiwertigen Goldes ersetzt sind, oder aber nur ein Atom Wasserstoff durch das einwertige Radikal AuO: Auryl, vertreten ist.

Von den Goldoxydul- oder Aurodoppelsalzen hat vorübergehend das Goldoxydul-Natriumthiosulfat: $Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O$, als Fordos' und Gélis' Goldsalz eine Anwendung in der Photographie gefunden.

Goldoxydul-Natriumthiosulfat: $Na^3Au(S^2O^3)^2 + 2\,H^2O$ oder $Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O$, Natriumaurothiosulfat. Darstellung. 1 Tl. reinen Goldes werde, wie S. 1135 erörtert ist, in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in 50 Tln. Wasser gelöst und diese Flüssigkeit alsdann mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung werde nach und nach zu einer Auflösung von 5 Tln. kristallisierten Natriumthiosulfats in 15 Tln. Wasser derartig zugefügt, daß man nach jedem Zusatze wartet, bis die eingetretene Rotfärbung der Mischung wieder verschwunden ist. Sind die beiden Lösungen vollständig miteinander in der angegebenen Weise gemischt, so füge man zu der farblosen Mischung 80 Tle. Alkohol von 90 Proz., wodurch das Goldoxydul-Natriumthiosulfat, gemengt mit Chlornatrium und Natriumtetrathionat ausfällt:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl^3} + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{8\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]} = \underset{\text{Goldoxydul-Natriumthiosulfat}}{[Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O]}$$

$$+ \underset{\text{Natriumtetrathionat}}{2\,Na^2S^4O^6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl} + \underset{\text{Wasser.}}{36\,H^2O}$$

Die dem ausgeschiedenen Goldoxydul-Natriumthiosulfat beigemengten Salze sind durch wiederholtes Auflösen des ersteren in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol zu entfernen.

Eigenschaften. Das Goldoxydul-Natriumthiosulfat kristallisier farblosen, süß schmeckenden Nadeln, welche sich in Wasser leicht l dagegen in Alkohol unlöslich sind. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirl auf dieses Doppelsalz, ebensowenig scheiden Eisenoxydulsalze oder Oxal aus demselben Gold ab. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sch aus der Lösung des Goldoxydul-Natriumthiosulfats allmählich Schw gold aus.

Dieses abweichende Verhalten, welches diese Doppelverbindung so von dem der Goldsalze, als auch von dem der Verbindungen der u schwefligen Säure zeigt, findet darin eine Erklärung, daß dieselbe die triumverbindung einer eigentümlichen Säure, der goldunterschwefli Säure oder der Aurothioschwefelsäure: $H^3AuS^4O^6$, ist, deren Salz Lösung die komplexen Ionen $[Au(S^2O^3)^2]'''$ liefern. Das Goldoxydul-Natr thiosulfat ist daher als goldunterschwefligsaures Natrium oder als Natr aurothiosulfat: $Na^3AuS^4O^6 + 2H^2O$, zu bezeichnen.

Goldoxydul-Natriumsulfit: $Na^3Au(SO^3)^2 + 1^1/_2 H^2O$ oder Au $+ 3Na^2SO^3 + 3H^2O$, Natriumaurosulfit, bildet eine purpurrote, u ständige, kristallinische Masse, welche ähnlich wie das Goldoxydul-Natr thiosulfat dargestellt wird.

Aurylsulfat: $AuO.HSO^4$, bildet ein gelbes, kristallinisches, l zersetzbares Pulver. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Goldhydr mit Schwefelsäure von 80 bis 90 Proz. auf 180 bis 200°, oder bei Einwirl von Schwefelsäure auf Aurinitrat. Beim Eindampfen der Lösung des A sulfats in Schwefelsäure bei 250° C resultiert Aurosulfat: $Au^2(SO^4)^3$ kleinen, roten, leicht zersetzbaren Prismen. Durch Einwirkung von sat Kaliumsulfat auf Aurylsulfat entsteht ein hellgelbes, kristallinisches Pu von Kalium-Aurisulfat: $K^2SO^4 + Au^2(SO^4)^3$ (Schottländer).

Aurinitrat-Salpetersäure: $HAu(NO^3)^4 + 3H^2O$ oder Au(N $+ HNO^3 + 3H^2O$, wird gebildet beim Digerieren von Goldhydroxyd der 3,6 fachen Menge Salpetersäure von 1,492 spezif. Gew. und Abkühlen hierdurch erzielten gelben Lösung durch eine Kältemischung. Große, g gelbe, etwas hygroskopische Kristalle, welche durch Wasser in eine kleb rotbraune Masse verwandelt werden. Durch Lösen von 1 Mol. dieser Kris mit 2 Mol. Kaliumnitrat in wenig Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,4 r tieren gelbe, tafelförmige Kristalle der Verbindung $[HAu(NO^3)^4 + 2K$ (Schottländer).

Schwefelverbindungen des Goldes.

Das Gold läßt sich durch Zusammenschmelzen mit Schwefel nich Schwefelgold verbinden, schmilzt man es dagegen mit den Polysulfiden Alkalimetalle, z. B. mit Schwefelleber, zusammen, so bilden sich Do sulfide des Goldes, z. B. Natrium-Aurosulfid: $NaAuS + 4H^2O$ $Na^2S + Au^2S + 8H^2O$, welche in Wasser löslich sind.

Aurosulfid: Au^2S, entsteht als ein stahlgrauer Niederschlag Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kalium-Goldcy (s. II. organ. Teil). Hierbei bleibt die Flüssigkeit zunächst klar; auf Z von Salzsäure und darauf folgendes Erwärmen scheidet sich dann Auro aus. Letzteres ist im frisch gefällten Zustande in Wasser löslich, wird je aus dieser kolloidalen Lösung durch Säuren und durch Salzlösungen g (G. Krüss).

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von neutralem Goldchlorid: $AuCl^3$, so entsteht zunächst eine klare, braune Lösung, bei weiterer Einwirkung scheidet sich jedoch ein schwarzbrauner, wasserhaltiger Niederschlag von Schwefelgold: AuS oder Au^2S^2, aus, welcher in Cyankalium und in den Sulfiden der Alkalimetalle, namentlich in der Wärme, leicht löslich ist. Von farblosem Schwefelammonium wird der Niederschlag nicht gelöst, in gelbem Schwefelammonium löst er sich beim Erwärmen, unter Bildung von Ammoniumthioaurat: NH^4AuS^2, auf. In Säuren ist dieser Niederschlag, mit Ausnahme von Königswasser, unlöslich. Diesem Niederschlag kommt im sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Zustande die Formel Au^2S^2 zu, derselbe ist daher als Auroaurisulfid: $Au^2S + Au^2S^3$, aufzufassen (Oberkampf, Levol u. a.).

Ein Goldsulfid: Au^2S^3, soll durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf zuvor getrocknetes Lithiumgoldchlorid: $LiAuCl^4$, und darauf folgendes Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Alkohol als schwarzes, amorphes Pulver entstehen (Antony, Lucchesi).

Bei starkem Erhitzen geben die Schwefelverbindungen des Goldes Schwefel ab, so daß schließlich reines Gold verbleibt.

Aus heißer Goldchlorid-Chlorwasserstoff- oder heißer Goldchloridlösung wird durch Schwefelwasserstoff im wesentlichen nur metallisches Gold ausgeschieden.

Gruppe des Platins.

Zur Gruppe des Platins oder der Platinmetalle zählt man außer dem Platin: Pt, selbst, das Iridium: Ir, das Osmium: Os, das Palladium: Pd, das Rhodium: Rh, und das Ruthenium: Ru. Diese sechs Elemente kommen fast immer gemeinsam, und zwar im gediegenen Zustande, in dem sogenannten Platinerz vor. Das Platinerz enthält die Platinmetalle als Legierungen.

Die Platinmetalle zeigen in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten auf der einen Seite mannigfache Übereinstimmungen, auf der anderen Seite aber auch bemerkenswerte Verschiedenheiten.

In ihren Verbindungen treten die Platinmetalle, übereinstimmend miteinander, meist vierwertig auf, jedoch sind auch von allen Platinmetallen Verbindungen bekannt, in denen von den vier Affinitätseinheiten nur zwei zur Geltung kommen. Zu den übereinstimmenden Merkmalen der Platinmetalle zählt ferner die leichte Reduzierbarkeit derselben aus ihren Verbindungen, die Schwer-, zum Teil Unschmelzbarkeit der Metalle, die Widerstandsfähigkeit der letzteren gegen Säuren, die große Verwandtschaft der Metalle zu den Halogenen und die Fähigkeit der Chloride, mit Chlorammonium und Chlorkalium schwer lösliche Doppelsalze zu bilden.

Sieht man von dem chemischen Verhalten der Platinmetalle ab, so ergibt sich zunächst bei dem Vergleich der Atomgewichte und spezifischen Gewichte derselben eine Verschiedenheit, vermöge derer sich die Platinmetalle, entsprechend der Reihenfolge im periodischen System, in zwei Gruppen von je drei Elementen leichte und schwere Platin-

metalle, mit nahezu gleichem Atom- und spezifischem Gewicht, s gleichem Atomvolum (s. S. 109) teilen lassen. Die Platinmetalle ze in dieser Beziehung eine bemerkenswerte Analogie mit den drei übr den Perioden VIII, IX und X des periodischen Systems angehöre Elementen, dem Eisen, Nickel und Kobalt:

	Eisen	Nickel	Kobalt
Atomgewicht . . .	55,9	58,7	59,0
Spezif. Gew. . . .	7,84	8,9	8,6
Atomvolum . . .	7,13	6,6	6,86
Schmelzpunkt . .	1804°	1450°	1500°
	Ruthenium	Rhodium	Palladium
Atomgewicht . . .	101,7	103,0	106,5
Spezif. Gew. . . .	12,26	12,1	11,4
Atomvolum . . .	8,29	8,49	9,34
Schmelzpunkt . .	etwa 2000°	1650°	1535°
	Osmium	Iridium	Platin
Atomgewicht . . .	191	193	194,8
Spezif. Gew. . . .	22,47	22,4	21,45
Atomvolum . . .	8,5	8,61	9,08
Schmelzpunkt . .	etwa 2500°	2000°	1710°.

In dem chemischen Verhalten zeigen jedoch die einzelnen Elem jener beiden Gruppen von Platinmetallen keine besondere Ähnlich sondern es entspricht in chemischer Beziehung jedem Elemente einen Gruppe eines der anderen. Es gehören, entsprechend der lung in den Perioden VIII, IX und X des periodischen Systems (S. 108), zusammen Platin und Palladium, Iridium und Rhodium, Osn und Ruthenium. Ebenso wie in der Reaktionsfähigkeit eine Steige vom Kobalt zum Nickel und zum Eisen zu konstatieren ist, ist dies vom Palladium zum Rhodium und zum Ruthenium, bzw. vom P zum Iridium und zum Osmium zu beobachten. Mit dem Wachsen Atomgewichts findet in den beiden Gruppen der Platinmetalle Sinken des spezifischen Gewichts statt.

Eine sehr auffällige Verschiedenheit zeigen die Platinmetall ihrem Verhalten gegen Sauerstoff. Die Mehrzahl der Platinme besitzt zum Sauerstoff nur eine sehr geringe Verwandtschaft und mag sich in kompaktem Zustande daher, selbst beim Erhitzen Sauerstoff, nur schwierig direkt damit zu verbinden. Die auf indire Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der meisten Platinme erleiden beim Erhitzen eine Zerlegung in Sauerstoff und Metall. dieser Beziehung stimmen miteinander überein das Platin, das I dium, das Iridium und das Rhodium; ein vollkommen abweiche Verhalten zeigen dagegen hierbei das Osmium und das Ruther Diese beiden letzteren, durch besondere Schwerschmelzbarkeit gezeichneten Elemente nehmen schon beim Erhitzen an der Luft S stoff auf und geben damit flüchtige Verbindungen von saurem Chara Platin und Palladium liefern auf indirektem Wege nur je zwei S stoffverbindungen von der Zusammensetzung MO und MO^2, dag

existiert von den übrigen Platinmetallen noch je eine weitere Sauerstoffverbindung: M^2O^3; von dem Osmium und Ruthenium sind sogar noch höhere Oxydationsstufen: MO^4, bekannt (M = Platinmetall). Iridium und Rhodium, deren Sulfate, abweichend von denen der übrigen Platinmetalle, die Fähigkeit besitzen, mit den Alkalisulfaten Alaune zu bilden, stehen bezüglich der Zahl und dem Charakter der Sauerstoffverbindungen in der Mitte zwischen Platin-Palladium und Osmium-Ruthenium. Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch bei den Chlorverbindungen der Platinmetalle konstatieren.

Ruthenium und Osmium treten in ihren sauerstoffreichsten Verbindungen RuO^4 und OsO^4 achtwertig auf, sie reihen sich daher bezüglich der Wertigkeit an die ein- und siebenwertigen Elemente der Periode VII (s. S. 108) an. Auch in dem chemischen Charakter lehnen sich Ruthenium und Osmium, ebenso wie das Eisen, an die Elemente der Periode VII an, indem die sauerstoffreichsten Verbindungen derselben den Charakter von säurebildenden Oxyden tragen (H^2FeO^4, H^2RuO^4, H^2OsO^4). Das Palladium reiht sich in mancher Beziehung an das ihm im periodischen System benachbarte Silber, das Platin an das ihm benachbarte Gold an.

Platin, Pt.

Atomgewicht: 194,8 (*193,4 H = 1*); zwei- und vierwertig.

Geschichtliches. Das Platin ist mit Sicherheit erst seit der Mitte des 18. Jahrh. bekannt, wo es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas aufgefunden wurde. Wegen seiner silberähnlichen Farbe wurde das Metall als *Platina*, abgeleitet von dem spanischen Worte *Plata*: Silber, bezeichnet. Nachdem das Platin im Jahre 1741 durch Wood nach Europa gekommen war, wurde es neun Jahre später durch Watson als ein eigentümliches Metall erkannt und fast zur gleichen Zeit (1752) von Scheffer eingehender untersucht. Um das weitere Studium des Platins und seiner Verbindungen haben sich später vorzugsweise Lewis, Marggraf, Cronstedt, Bergmann, Graf von Sickingen (letzterer stellte zuerst Platindraht und Platinblech her), Vauquelin, Wollaston, Tennant, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht. 1800 veröffentlichte Knight und 1828 Wollaston ein Verfahren, um aus Platinschwamm schmiedbares Platin darzustellen. Die Einführung des Platins in die chemische Industrie ist jedoch erst das Verdienst von Hare (1847) und besonders von St. Claire-Deville und Debray (1857), welche das Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins verwendeten und Apparate konstruierten, die dieses Schmelzverfahren auch im großen anwendbar machten.

Vorkommen. Das Platin kommt ähnlich wie das Gold in der Natur in großer Verbreitung vor, jedoch findet es sich nirgends in größerer Menge angehäuft. Dasselbe kommt fast nur im gediegenen, jedoch sehr selten im reinen Zustande vor. Gewöhnlich findet sich das Platin, wie bereits oben erwähnt, in Gestalt des sogenannten Platinerzes, einer Legierung des Platins mit den übrigen Platinmetallen, der nicht selten Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Sand usw. beigemengt sind.

In dem Platinerz ist das Platin stets in vorherrschender Menge (7
90 Proz.) enthalten.

Das Platinerz kommt meist auf sekundärer Lagerstätte vor, im angeschwemmten Lande und im Sande der Flüsse, seltener wi auf der ursprünglichen (primären) Lagerstätte, d. h. eingespren Olivin, Grünstein und im Serpentin, gefunden. Gewöhnlich komm Platin vor in kleinen, stahlgrauen, meist abgeplatteten oder ec Körnern, seltener in Würfeln oder Oktaedern, oder in größeren Klu bis zu 10 kg Gewicht. Die Hauptplatinlager befinden sich im U besonders zwischen dem 58. und 60. Grad nördl. Br. zu beiden S der Kette, welche die Wasserscheide zwischen Europa und Asien b Das Platinvorkommen erstreckt sich dort auf die Bezirke Nishne gilskii, Bissersk und Goroblagodat. Die platinführenden Gewässe von sehr wechselnder Größe. Die Felsmassen der Platindistrikt stehen aus Eruptivgestein, in welchem Olivin und Augit in reich Menge enthalten sind. Auch Anhäufungen von Chromeisenstein ko darin vor. Außer im Ural kommt Platin vor in Brasilien, Colum Neu-Granada, Peru, Kanada, Kalifornien, Mexiko, Bor Ostindien und Australien.

Auch im Goldsande der Flüsse finden sich kleine Mengen Platin, ebenso ist dasselbe in Spuren im Bleiglanz, im Fahler Kupferkies und in vielen anderen Mineralien, besonders aus den A aus Finnland und Norwegen, aufgefunden worden. Auch das im kehr befindliche Gold und Silber enthält kleine Mengen von P wenn es nicht zuvor in den Gold- und Silberscheideanstalten d befreit worden ist.

Die Gesamtproduktion des Platins, dessen Preis Ende 190 5000 M. pro Kilogramm gestiegen ist (1870: 600 M. pro Kilogr ist eine sehr schwankende, von dem Wasserreichtum im Ural abhän sie beträgt gegenwärtig 4000 bis 4500 kg, wovon Rußland allein 3910 kg produziert.

Gewinnung. Das Platin wird nirgends an primärer Lagerstät wonnen, sondern nur aus dem Alluvium des zu Geröll und Sand zerfa Gesteins. Die Trennung des Platinerzes von dem begleitenden Sande Erde, Gestein usw. geschieht, ähnlich der des Goldes, auf mechani Wege durch Waschen und Schlämmen. Zur Gewinnung von Platin wi Platinerz zunächst in der Kälte mit verdünntem Königswasser, welch beigemengte Gold, Eisen, Kupfer usw. löst, die Platinmetalle aber nic greift, extrahiert und alsdann mit konzentriertem Königswasser erw Letzteres führt das Platin neben kleinen Mengen von Iridium, Pall Rhodium und Ruthenium in Gestalt von Chloriden in Lösung über, wä als Rückstand — Platinrückstand — Sand und das sogenannte Os Iridium (hauptsächlich aus Osmium und Iridium, mit kleinen Menge Rhodium, Ruthenium, Platin, Eisen und Kupfer bestehend) verbleibt. erhöhten Druck wird die Lösung des Platinerzes in Königswasser wes beschleunigt.

Die auf diese Weise aus dem Platinerz erzielte Lösung wird nac Absetzen zur Trockne verdampft und die trockene Masse auf 125° e

eine Temperatur, bei welcher das vorhandene Palladium- und Iridiumchlorid zu Chlorür reduziert werden, das Platinchlorid dagegen nicht verändert wird. Löst man alsdann die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser und versetzt die geklärte Lösung mit Salmiak, so scheidet sich ein rein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) aus, während Iridium und Palladium als Chlorüre, Rhodium und Ruthenium als Chloride hierdurch nicht gefällt werden (Heraeus).

Um den auf diese Weise erhaltenen Platinsalmiak in metallisches Platin überzuführen, glüht man denselben nach dem Auswaschen und Trocknen und erhält so das Platin in Gestalt einer grauschwarzen, schwammförmigen Masse — Platinschwamm.

Die von dem Platinsalmiak getrennte Mutterlauge dient zur Darstellung von Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, während zur Darstellung von Osmium und gleichzeitig auch von Iridium besonders die beim Auflösen des Platinerzes verbleibenden Rückstände (Platinrückstände) Verwendung finden.

Um den aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm in eine dichte, zusammenhängende Masse zu verwandeln, verfuhr man früher (Knight, Wollaston) in der Weise, daß man denselben unter Wasser zerrieb, die feuchte Masse alsdann stark zusammenpreßte und die hierbei gewonnenen Platinkuchen, nach dem Erhitzen zum starken Glühen, auf einem Amboß aushämmerte. Die hierbei resultierende kompakte Masse konnte dann nach Belieben zu Blech ausgewalzt oder zu Draht ausgezogen werden.

Gegenwärtig wird der aus Platinsalmiak erhaltene Platinschwamm behufs weiterer Verarbeitung gepreßt, alsdann in Stücke zerbrochen, in Kalktiegeln oder in kleinen Öfen aus Kalk mittels des Knallgasgebläses oder mittels einer Leuchtgasflamme, welche durch überschüssigen Sauerstoff angeblasen wird (Devillesche Gebläselampe), zusammengeschmolzen und hierauf in Formen gegossen.

Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Platin ist nicht chemisch rein, sondern enthält noch kleine Mengen von Iridium. Letztere Beimengung beeinträchtigt die Verwendung des Platins zu Blechen, Tiegeln und sonstigen Geräten jedoch durchaus nicht, sondern macht im Gegenteil das Metall für diese Zwecke besonders geeignet, da das iridiumhaltige Platin härter und widerstandsfähiger gegen Agenzien ist als das reine Platin.

Um reines, iridiumfreies Platin darzustellen, digeriere man das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene schwammige Platin bei 40 bis 50° mit verdünntem Königswasser (3 Tle. Salzsäure von 25 Proz. HCl, 1 Tl. Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3, 8 bis 10 Tle. Wasser). Hierdurch wird das Platin gelöst, das beigemengte Iridium bleibt dagegen ungelöst. Aus der so erhaltenen Lösung läßt sich durch Eindampfen zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen dieser Flüssigkeit mit Salmiak reiner Platinsalmiak erhalten, welcher nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung, Trocknen und Glühen dann reines Platin liefert.

Reines Platin kann nach Seubert auch in folgender Weise dargestellt werden: Die durch Eindampfen von Salpetersäure möglichst befreite Lösung des käuflichen Platins in Königswasser werde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und längere Zeit gekocht. Die alkalische Reaktion der Flüssigkeit verschwindet hierbei mehr und mehr, unter Bildung von Natriumhypochlorit. Letzteres wird schließlich durch Zusatz von etwas Alkohol zerlegt, die braune, trübe Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, filtriert und das schön gelbrote Filtrat mit Salmiak im Über-

schuß versetzt. Hierdurch scheidet sich reiner Platinsalmiak ab, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen weiter auf Platin, wie oben angegeben ist, verarbeitet wird. Diese Reinigungsmethode beruht darauf, daß die Tetrachloride der Platinmetalle, mit Ausnahme des Platins, in chlorärmere Verbindungen verwandelt werden, die durch Salmiak nicht gefällt werden.

Über die Darstellung des Platins aus Platinrückständen siehe Platinchlorid-Chlorwasserstoff.

Eigenschaften. Das kompakte Platin ist von weißer Farbe, mit einem Stich ins Graue. Es besitzt vollkommenen Metallglanz, große Geschmeidigkeit, Politurfähigkeit und Festigkeit. Das geschmolzene Platin ist etwas weicher als Kupfer, härter aber als Gold. Im geschweißten Zustande ist die Härte des Platins eine beträchtlichere.

Nach Gold und Silber ist das Platin das dehnbarste Metall. Vermöge dieser Eigenschaft läßt es sich zu dünnem Blech auswalzen und besonders zu dünnem Draht ausziehen. Geringe Verunreinigungen mit anderen Metallen beeinträchtigen die Geschmeidigkeit des Platins in hohem Grade. Das käufliche, iridiumhaltige Platin ist daher bei weitem weniger geschmeidig als das reine Metall. Bei Weißglut läßt sich das Platin, ähnlich wie das Eisen, schweißen.

Das Platin gehört zu den am schwersten schmelzbaren Metallen. In größerer Menge schmilzt es nicht im heftigsten Essenfeuer, dagegen kann es im Kalktiegel mittels des Knallgasgebläses oder mittels der Devilleschen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird (s. oben), leicht zum Schmelzen gebracht werden (nach Holborn und Henning bei 1710°, nach Violle 1775°). Sehr dünner Platindraht schmilzt schon in der Leuchtgasflamme. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verdampft das Platin in kleiner Menge.

Die Kristallform des Platins ist die reguläre, jedoch findet es sich, wie bereits erwähnt, nur sehr selten im kristallisierten Zustande (Würfel und Oktaeder). Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Platins beträgt 21,15, das des gehämmerten 21,45.

Mit Sauerstoff geht das Platin bei keiner Temperatur direkt eine beständige Verbindung ein. Im geschmolzenen Zustande besitzt es jedoch, ähnlich wie das Kupfer und Silber, die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbieren und diesen beim Erstarren unter der Erscheinung des Spratzens wieder abzugeben.

Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Erwärmung absorbiert das kompakte Platin keinen Sauerstoff; in fein verteiltem Zustande besitzt es aber die Eigenschaft, dieses Gas an seiner Oberfläche zu verdichten, bzw. sich damit zu einem sehr labilen Peroxyd zu verbinden (s. S. 58). Diese Eigenschaft besitzt, wenn auch in geringem Umfange, auch das Platin in Gestalt von dünnem Platinblech oder dünnem Platindraht, wenn dasselbe auf 50° oder auf eine höhere Temperatur erwärmt wird. Das fein verteilte Platin, der Platinschwamm und der Platinmohr (siehe unten), besitzen diese Eigenschaft in ungleich höherem Maße, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

L. Wöhler beobachtete, daß Platinfolie beim Erhitzen im Sauerstoff ! 420 bis 450° nach 16 Tagen eine kupferrote, nach 37 Tagen eine blau- ıwarze Farbe annahm und eine Gewichtszunahme von 1,9 Proz. erfuhr. ıtinschwamm nahm bei der gleichen Temperatur innerhalb 34 Tagen 6 Proz. Sauerstoff auf, unter Bildung von schwarzem Platinoxydul.

Da diese an der Oberfläche des Platins gebildeten Peroxyde leicht n Sauerstoff im ozonisierten Zustande abgeben, so werden hierdurch ergische Oxydationswirkungen hervorgerufen. Bringt man z. B. auf den den einer Flasche etwas Wasser und etwas Äther und führt wieder- lt in dieselbe eine zum Glühen erhitzte dünne Platinspirale ein, so det infolgedessen nicht allein eine Oxydation des Ätherdampfes statt, ndern ein Teil des Sauerstoffs der in der Flasche enthaltenen Luft rd gleichzeitig ozonisiert. Schüttelt man daher nach Beendigung s Versuches das in der Flasche befindliche Wasser mit jener Luft, zeigt ersteres die Reaktionen des Ozons (s. S. 136 u. f.) und des asserstoffsuperoxyds (s. S. 180).

Auf der gleichen Ursache beruhen die Überführung von Ammo- ık in salpetrigsaures Ammonium durch Platin, sowie die Oxydations- rkungen, welche das bis annähernd zum Glühen erhitzte Platin in em Gemenge von Luft oder Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, hylen, Alkoholdampf und anderen leicht entzündlichen Gasen und mpfen hervorruft. Die Wärmeentwickelung, welche bei diesen ydationswirkungen stattfindet, ist meist eine so beträchtliche, daß hinreicht, das Platin längere Zeit im Glühen zu erhalten (Davys ühlampe), bisweilen sogar genügt, um das Gasgemenge zu ent- nden. Bringt man z. B. ein dünnes Platinblech oder einen dünnen ıtintiegel auf der Flamme eines Bunsenschen Brenners zum Glühen, cht alsdann die Flamme aus, indem man den Gasleitungshahn rasch dreht, und öffnet ihn hierauf sofort wieder, so versetzt das aus- römende Leuchtgas das Platin sogleich wieder in glühenden Zustand. e Erhitzung, welche infolge der hierbei stattfindenden Oxydation des uchtgases eintritt, ist eine so starke, daß sie sogar das Gas wieder tzündet, wenn man das glühende Platin der Öffnung des Brenners nügend nähert.

Da das Platin selbst bei diesen Oxydationen scheinbar keine Ver- derung erleidet, es dieselben also gewissermaßen nur durch seine genwart bewirkt, so bezeichnete man früher diese Wirkung als eine ıtalytische oder als Kontaktwirkung (vgl. S. 58).

Bei Rotglut absorbiert das Platin Wasserstoff und hält denselben i gewöhnlicher Temperatur gebunden. Beim Glühen im Vakuum tweicht der absorbierte Wasserstoff wieder, das Platin bedeckt sich folgedessen mit Bläschen. Auch bei der Verwendung des Platins als gative Elektrode zur Elektrolyse des Wassers nimmt dasselbe Wasser- off auf. Letzterer wird wieder abgegeben bei Rotglut im Vakuum er bei Benutzung des mit Wasserstoff beladenen Metalles als positive ektrode.

Bei Rotglut ist das Platin für Wasserstoff vollständig durchdringlich, nicht dagegen für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäureanhydrid Kohlenoxyd und viele andere Gase.

Wasser wird durch Platin in keiner Weise zersetzt. Salzsäur Flußsäure, Salpetersäure und reine Schwefelsäure greifen das Plati nicht an, Königswasser löst dasselbe leicht und vollständig. Ist d Platin jedoch mit Silber oder mit einigen anderen Metallen legiert, löst es sich auch in Salpetersäure auf. Schwefelsäure, die salpetri Säure enthält, greift Platin in der Wärme an. Chlor, Brom und greifen das Platin leicht an; bei 300 bis 1200° C wirken jedoch Cl und Brom nicht auf Platin ein, erst bei 1300° beginnt die Einwirk von neuem, um bei 1600 bis 1700° C sehr energisch zu werden.

Schmelzender Schwefel greift das Platin nicht an, wohl schmelzende Schwefelalkalien. Ebenso wird das Platin von Kali Natrium-, Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium, von Cyanka von Phosphor und von Salpeter beim Schmelzen ziemlich stark gegriffen. Über sonstige, das Platin angreifende Agenzien siehe Konservierung des Platins.

Als Platinschwamm bezeichnet man eine graue, zusam hängende, weiche, schwammartige Masse, als welche das Platin Glühen mehrerer seiner Verbindungen, besonders des Ammoniump chlorids (Platinsalmiaks), zurückbleibt. Zusammengepreßt wird Platinschwamm durch Hämmern bei starker Glühhitze in komp Platin übergeführt. Auch bei längerem, heftigem Glühen nimm Platinschwamm allmählich eine dichtere Beschaffenheit an und ve infolgedessen zum größten Teil seine stark oxydierende Wirl Unter dem Polierstahl erhält derselbe Metallglanz.

In noch feinerer Verteilung als in dem Platinschwamm ist Platin in dem Platinmohr oder dem Platinschwarz enthalten letzterer Gestalt wird das Platin aus seinen Chlorverbindungen Reduktion auf nassem Wege erhalten.

Zur Darstellung des Platinmohrs sind verschiedene Methode Gebrauch:

1. Aus einer verdünnten, stark salzsäurehaltigen Lösung von P chlorid-Chlorwasserstoff scheide man das Platin durch metallisches Zin welches man in Stangenform in dieselbe hineinstellt. Findet keine mehrung des ausgeschiedenen schwarzen Pulvers mehr statt, so nehme das Zink heraus, spüle es mit Wasser ab und wasche alsdann den N schlag wiederholt durch Dekantation mit Wasser aus. Hierauf digerier den Niederschlag mit Salzsäure, um jede Spur Zink zu entfernen, w ihn alsdann abermals mit Wasser aus und trockne schließlich den I mohr über Schwefelsäure.

2. Man erhitze in einem Kolben eine verdünnte Auflösung von I chlorid-Chlorwasserstoff, welche mit einem Überschuß von Natriumca und einer zur Reduktion genügenden Menge Traubenzucker oder Rohr versetzt ist, im Wasserbade unter fortwährendem Umschwenken, dam das ausscheidende, fein verteilte Platin nicht an dem Boden des K

festsetze. Der so gewonnene Platinmohr werde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und schließlich über Schwefelsäure getrocknet.

Ein besonders wirksamer Platinmohr resultiert nach O. Loew, wenn man 50 g Platinchlorid-Chlorwasserstoff in wenig Wasser löst (zu 50 bis 60 ccm), diese Lösung mit 70 ccm Formaldehyd (von 40 bis 45 Proz.) vermischt und sie dann allmählich und unter guter Abkühlung mit einer Lösung von 50 g Ätznatron in 50 g Wasser versetzt. Das ausgeschiedene schwarze Pulver wird nach 12 stündigem Stehen auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Sobald der größte Teil der beigemengten Salze entfernt ist, beginnt sich von dem schwarzen Pulver etwas zu lösen. Man unterbricht dann das Auswaschen, läßt den feinen Schlamm auf dem Filter stehen, bis er sich infolge Absorption von Sauerstoff in eine lockere, poröse Masse verwandelt hat, wäscht letztere zur vollständigen Entfernung des gebildeten Chlornatriums hierauf weiter aus, preßt sie schließlich und trocknet sie über Schwefelsäure.

Nach dem Trocknen werde der Platinmohr in kleinen, wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Der Platinmohr bildet ein schwarzes, schweres, stark abfärbendes Pulver, welches durch starken Druck und durch Reiben eine grauweiße Farbe annimmt. Platinmohr ruft in Jodkaliumstärkelösung eine Blaufärbung hervor, welche durch Zusatz von Säure sehr verstärkt wird. Diese oxydierende Wirkung des Platinmohrs ist um so stärker, je länger derselbe der Luft ausgesetzt war, besonders stark, wenn das Trocknen bei Wasserbadtemperatur im Sauerstoff erfolgte (L. Wöhler).

Der Platinschwamm und noch mehr der Platinmohr besitzen, vermöge ihrer größeren Oberfläche, im ungleich höheren Maße als das dünne Platinblech die Eigenschaft, gewisse Gase, ganz besonders Sauerstoff, auf ihrer Oberfläche zu verdichten, bzw. sich damit unter Entwickelung von Wärme zu labilen Peroxyden zu verbinden. Der Platinmohr ist infolgedessen imstande, mehr als sein 200 faches Volum an Sauerstoff aufzunehmen und infolgedessen schon bei gewöhnlicher Temperatur energische Oxydationswirkungen auszuüben. Diese Oxydationswirkungen des Platinmohrs sind ganz analog denen, welche das Platinhydroxydul auszuüben vermag (L. Wöhler). Die Sauerstoffaufnahme des Platinmohrs wird durch Temperaturerhöhung bis auf 300° gefördert (bis zu 2,35 Proz. und mehr). Derartig oxydierter Platinmohr löst sich in verdünnter Salzsäure zu 10 bis 18 Proz., unter Bildung von Platinchlorür-Chlorwasserstoff, auf.

Als Oxydationswirkungen des fein verteilten Platins sind z. B. die Entzündung von Wasserstoff und von Knallgas, die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff (siehe S. 207 und 220), die Umwandlung des Äthylalkohols in Aldehyd und Essigsäure, die Oxydation des Äthers zu Kohlensäureanhydrid und Wasser usw. anzusprechen.

Beim öfteren Erglühen in einem brennbaren Gase verliert sowohl der Platinschwamm, als auch der Platinmohr seine oxydierende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, indem beide eine dichtere Beschaffenheit

annehmen und sich infolgedessen den Eigenschaften des kompakt Platins nähern.

Der Platinschwamm findet eine sinnreiche Anwendung in de Döbereinerschen Feuerzeuge (siehe S. 58). Der Platinmohr die bisweilen als Oxydationsmittel in der anorganischen und organisch Chemie, als Ersatz des Kupferoxyds bei der organischen Elementa analyse, sowie zur Darstellung von Essig aus verdünntem Alkohol.

Kolloidales Platin (Platinhydrosol) läßt sich unter Anwendung vo sehr verdünnter Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäurelösung in einer ähnliche Weise darstellen wie das kolloidale Gold, s. Zsigmondy, S. 1128 u. Bredi S. 1128. Auch unter Anwendung von Brenzcatechin als Reduktionsmitt liefert verdünnte, mit Soda schwach alkalisch gemachte Lösung von Plati chlorid-Chlorwasserstoff eine tief braunschwarz gefärbte kolloidale Plati lösung. Diese kolloidalen Platinlösungen wirken ähnlich wie Platinmoh stark katalytisch.

In trockenem Zustande resultiert kolloidales Platin, wenn Platinchlori Chlorwasserstofflösung 1 : 1000 mit einem gleichen Volum Gummi arabicum lösung 1 : 100, die zuvor drei Stunden lang auf 95° erwärmt ist, erhitzt wir und dann der erkalteten Mischung einige Tropfen Hydrazinhydratlösun 1 : 2000 zugefügt werden. Wenn die dunkle Färbung der Lösung auf Zusat von Hydrazinlösung nicht mehr verändert wird, so unterwirft man dieselb der Dialyse und trocknet die Flüssigkeit schließlich im Vakuum über Schwefe säure ein. Das restierende feste Platinhydrosol löst sich in lauwarmem Wass leicht wieder auf (Gutbier).

In seinen Verbindungen tritt das Platin teils zwei-, teils vierwerti auf. Als zweiwertiges Element figuriert dasselbe in den Oxydul- od Platinoverbindungen, als vierwertiges dagegen in den Oxyd- od Platiniverbindungen.

Die Platinverbindungen zeigen wenig Neigung zur Bildung vo Platino-, bzw. Platiniionen: $Pt^{\cdot\cdot}$, bzw. $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; die beständigeren Plati verbindungen bilden komplexe, platinhaltige Ionen. Die Verbindung des Platins sind meist gelb, rot oder braun gefärbt.

Erkennung. Alle Platinverbindungen hinterlassen beim E hitzen auf der Kohle, mittels des Lötrohres, eine graue, schwammi Masse von metallischem Platin (Platinschwamm), welche in Salzsäu Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst beim Kochen, unlöslich ist, si dagegen in Königswasser mit gelber Farbe auflöst. Letztere Lösu zeigt, nachdem sie durch Eindampfen im Wasserbade vom Säureüb schuß befreit ist, die unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff angegeben Reaktionen.

Das Platin als solches charakterisiert sich zur Genüge durch d im vorstehenden angegebenen Merkmale. Die Lösung desselben Königswasser besitzt das unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff erörter Verhalten.

Die quantitative Bestimmung des Platins geschieht stets als Meta Zu diesem Behufe führt man dasselbe entweder in Ammoniumplatinchlor über und verwandelt letzteres durch Glühen in Platin (vgl. S. 305), od

man stellt zunächst durch Fällen mit Schwefelwasserstoff Schwefelplatin dar und führt letzteres durch Glühen ebenfalls in Platinmetall über. Einzelne Platinverbindungen werden schon beim direkten Glühen in metallisches Platin verwandelt.

Anwendung. Das Platin findet wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, seiner Festigkeit und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff und gegen die stärksten einfachen Säuren nicht allein eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie und bei der Untersuchung und Prüfung der Chemikalien und Arzneimittel, sondern auch in der chemischen Industrie werden Platinapparate mit besonderem Vorteil angewendet. Einen überaus fördernden Einfluß hat die Einführung der chemischen Platingeräte (in Gestalt von Blechen, Drähten, Tiegeln, Schalen, Löffeln, Retorten usw.) auf die Entwickelung der analytischen Chemie (besonders der Mineralchemie) und mit ihr auf die Chemie überhaupt ausgeübt. Von nicht geringerer Wichtigkeit war der Aufschwung der Platinindustrie für die Technik, vornehmlich für die Fabrikation der Schwefelsäure, zu deren Konzentration Platinapparate im ausgedehnten Maße verwendet werden (s. S. 211). In größerem Maßstabe finden Platinapparate ferner Anwendung zur Darstellung von Flußsäure und von Fluorverbindungen, sowie zur Scheidung des Goldes und Silbers durch Affination (s. S. 1126). Auch zur Herstellung von Elektroden und für andere elektrotechnische Zwecke, sowie als Kontaktsubstanz (S. 207 u. 220) dient dasselbe in größerem Umfange.

Wegen seines hohen Wertes als edles Metall — sein Preis ist jetzt (1906) höher als der des Goldes (s. S. 1150) — hat das Platin in Rußland eine Zeitlang zur Herstellung von Münzen (bis 1845) gedient. Gegenwärtig findet das Platin außer zur Herstellung von chemischen und technischen Geräten und von Platinsalzen zu Schmuckgegenständen, zum Überziehen unedler Metalle usw. — zum Platinieren und zu platinplattierten Nickel- und Kupfergefäßen — und zur Herstellung von Platinspiegeln Verwendung.

Trotz der großen Widerstandsfähigkeit, welche die Platingeräte gegen Agenzien zeigen, ist bei ihrer Handhabung eine gewisse Vorsicht nicht außer acht zu lassen. In betreff der Konservierung der Platingeräte, besonders der Platintiegel, gelten folgende Regeln. Es sind zu vermeiden:

a) Alle Operationen, bei denen Chlor, Brom oder Jod frei gemacht wird, mithin auch das Zusammenbringen des Platins mit Gemischen von Salzsäure mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen, mit Chromsäure oder chromsauren Salzen, mit Selensäure oder selensauren Salzen, mit Braunstein oder mit anderen Superoxyden;

b) das Schmelzen von Metallen, ebenso alle Operationen, bei denen durch Reduktion ein Metall gebildet werden kann (Erhitzen von Metalloxyden mit Kohle oder von Metallsalzen organischer Säuren);

c) das starke Glühen von Metalloxyden, welche leicht schmelzen oder leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Bleioxyd, Wismutoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd;

d) das **Schmelzen von Chlorsilber**, Bromsilber, Jodsilber, von leicht zersetzbaren Chloriden (Erhitzen und Eindampfen von Eisenc lösung), Bromiden, Jodiden;

e) das Schmelzen von Schwefelalkalimetallen oder von Mischunge denen sich dieselben bilden können (Sulfate der Alkalimetalle und der M der alkalischen Erden mit Kohle);

f) das Schmelzen von Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd, sow Lithiumsalzen überhaupt;

g) das häufige Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontiumoxyd deren Hydraten;

h) das Schmelzen von Cyankalium und von salpetersauren Salz Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden;

i) das Erhitzen von Phosphorsäure und von sauren phosphor Salzen bei Gegenwart von Kohle oder von anderen reduzierenden Age sowie häufiges Glühen von Ammoniummagnesiumphosphat;

k) das Erhitzen im Kohlenfeuer oder im Sandbade, da hierbei das infolge einer Aufnahme von Silicium leicht brüchig und rissig wird;

l) das Glühen des Platins in einer rußenden oder in einer mit zu ständigen Verbrennung unzureichenden Luftmenge gemischten Flamme erhitze daher die Platintiegel nicht im inneren, dunkeln Kern der Fl des **Bunsen**schen Brenners[1]), da sich leicht Kohleplatin bildet, w das Platin rauh und blasig macht, ihm eine mattgraue Farbe erteil dasselbe allmählich auflockert.

Die Prüfung der Platintiegel oder Platingefäße geschieht in der daß man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit chlorfreier Salpetersäur kocht und alsdann prüft, ob sich etwas gelöst oder ob sich das Gewic Tiegels dadurch vermindert hat. Um sich von der Abwesenheit k Sprünge und Risse zu überzeugen, schmelze man in dem zu prüf Tiegel saures Kaliumsulfat und sehe, ob die geschmolzene Masse irg durchsickert.

Die Reinigung der Platintiegel oder Platingeräte geschieht durc reiben mit Salzsäure und Seesand oder durch Ausschmelzen mit s Kaliumsulfat.

Legierungen des Platins.

Die Legierungen des Platins mit Kupfer, Silber (**Schreibfedern**: Platin, 3 Tle. Silber, 1 Tl. Kupfer) und Eisen (**Platinmagnete**: Platin, 2 Tle. Eisen) haben bis jetzt nur eine sehr beschränkte Anwe gefunden. Eine größere Wichtigkeit für praktische Zwecke hat die Leg des Platins mit dem Iridium erlangt, welche der Einwirkung der Ag noch bei weitem mehr widersteht, als dies bei dem reinen Platin de ist. Wie bereits oben erwähnt, enthält gewöhnlich das käufliche Pl kleinere oder größere Mengen von Iridium. Eine Legierung aus 8 Tln. und 2 Tln. Iridium zeichnet sich bei großer Härte, leichter Walzbarke Hämmerbarkeit noch dadurch aus, daß sie von Königswasser fast gar angegriffen wird.

Die französische Sektion der internationalen Kommission zur Anfer von Normalmeterstäben und Normalkilogrammen wählte zu diesem Z eine Legierung aus 9 Tln. Platin und 1 Tl. Iridium. Diese Legieru

[1]) Nahezu chemisch reines Platin wird von der Firma **Heraeus** in H den Handel gebracht.

schwerer schmelzbar als Platin und fast ganz unveränderlich. Dabei zeichn sie sich durch große Härte und durch große Elastizität aus.

Verplatinierung.

Das Platin wird nicht selten benutzt, um unedle Metalle, sowie Porzellan, Glas usw. mit einer dünnen Metallschicht zu überziehen, teils um die betreffenden Gegenstände gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, teils um denselben eine glänzende, spiegelnde Oberfläche zu erteilen.

Das Überziehen von Metallen mit Platin gelangt auf verschiedene Weise zur Ausführung. Entweder geschieht dies auf mechanischem Wege durch Zusammenschweißen mit dünnem Platinblech — platinplattierte Waren —, oder es wird die Platinierung auf nassem oder auf galvanischem Wege bewirkt. Um Kupfer, Messing oder Stahl auf nassem Wege zu platinieren, reibt man dieselben im polierten Zustande mit einem feuchten Gemenge aus Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) und Weinstein ein, oder man taucht dieselben kurze Zeit in eine kochende wässerige Lösung von Platinsalmiak und Salmiak.

Die Platinierung auf galvanischem Wege geschieht in ähnlicher Weise wie die galvanische Versilberung und Vergoldung (s. dort). Als Platinierungsflüssigkeit dient hierbei eine Auflösung von Platinsalmiak in einer wässerigen Lösung von neutralem Natriumcitrat.

Um Gegenstände aus Glas, Porzellan oder Steingut zu platinieren, verfährt man nach R. Böttger in folgender Weise: Trockener Platinchlorid-Chlorwasserstoff wird in einem Porzellanmörser mit Rosmarinöl geknetet, bis eine weiche, pflasterartige, schwarze Masse entstanden ist. Letztere wird alsdann mit der fünffachen Menge Lavendelöl zu einer homogenen, dünnflüssigen Masse verrieben und diese mit einem Pinsel auf die zu platinierenden Stellen in dünner Schicht aufgetragen. Schließlich werden die betreffenden Gegenstände in einer Muffel zur schwachen Rotglut erhitzt.

Verbindungen des Platins.

Halogenverbindungen.

Das Platin vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod zu je zwei Verbindungen: Pth^2 und Pth^4 (h = Cl, Br, J).

Platinchlorür: $PtCl^2$ (Platindichlorid, Platinochlorid), wird erhalten durch Erhitzen von Platinschwamm in einem Strome trockenen Chlors bei 240 bis 250° C oder durch Erhitzen von Platinchlorid-Chlorwasserstoff auf 300° C. Das Platinchlorür bildet ein graugrünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in heißer Salzsäure, unter Bildung von Platinochlorwasserstoffsäure: H^2PtCl^4, mit rotbrauner Farbe auflöst. Wird diese Lösung mit Chlorkalium oder Chlorammonium versetzt, so scheiden sich beim Eindampfen rubinrote Prismen der Kalium- und Ammoniumsalze der nur in Lösung bekannten Platinochlorwasserstoffsäure, bzw. K^2PtCl^4 und $(NH^4)^2PtCl^4$, bzw. $PtCl^2 + 2KCl$ und $PtCl^2 + 2NH^4Cl$, aus. Diese Verbindungen liefern in Lösung die zweiwertigen Platinochlorionen: $PtCl^{4''}$.

Zur Darstellung des in der Photographie verwendeten Kaliumplatinchlorürs: K^2PtCl^4, kocht man 100 g Kaliumplatinchlorid: K^2PtCl^6, mit 1000 ccm Wasser und 37 g Kaliumoxalat bis zur Lösung und läßt alsdann die dunkelrote Flüssigkeit erkalten (Vezes).

Zur Herstellung der aus metallischem Platin bestehenden Platin typien wird Kaliumplatinchlorür und Ferrioxalat in Lösung auf Papier a getragen und letzteres alsdann im getrockneten Zustande durch ein gewöl liches photographisches Negativ belichtet. Hierbei wird das Ferrioxalat den belichteten Stellen zu Ferrooxalat reduziert. Wird das Papier hier durch Kaliumoxalatlösung gezogen, so findet an den Stellen, wo die Lic wirkung stattgefunden hatte, eine Reduktion des Kaliumplatinchlorürs Platin statt. Infolgedessen resultiert ein Positiv von grauschwarzer Far welches sehr beständig gegen den Einfluß von Luft und Licht ist. I erzielten Bilder werden schließlich mit verdünnter Salzsäure und mit Was behandelt.

Auch durch Behandlung mit verdünnter, schwachsaurer Lösung v Kaliumplatinchlorür lassen sich photographische Silberbilder in Platinbil verwandeln, mit Platin „tonen".

Aus einer erwärmten Lösung von Kaliumplatinchlorür und Kaliumni scheiden sich farblose, schwer lösliche Kristalle von Kaliumplatinonitr $K^2Pt(NO^2)^4$, aus.

Auch mit Kohlenoxyd geht das Platinchlorür Verbindungen ein, we es darin auf 150° C erhitzt wird, oder Kohlenoxyd und Chlor bei 250° ü Platinschwamm geleitet werden: $PtCl^2 + CO$, $PtCl^2 + 2CO$ und Pt $+ 3CO$ (Kohlenoxydplatinchlorüre oder Carbonylplatinchlorür Diese Verbindungen bilden schmelz- und sublimierbare, gelbe Nadeln, durch Wasser in Platin, Kohlensäureanhydrid und Chlorwasserstoff zers werden. In Vierfach-Chlorkohlenstoff und in Salzsäure ist die Verbindu $PtCl^2 + CO$ ohne Zersetzung löslich, die Verbindungen $PtCl^2 + 2CO$ u $PtCl^2 + 3CO$ werden durch Salzsäure zersetzt. Mit Chlorwasserstoff u den Chloriden der Alkalimetalle liefert die Verbindung $PtCl^2 + CO$ lei zersetzbare Doppelsalze (Schützenberger).

Durch starkes Erhitzen zerfällt das Platinchlorür in Platin und Chl

Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$ (Platintetrachlorid, Platinichlor Das Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$, läßt sich im salzsäurefreien Zustande nic durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen der hier erzielten Lösung erhalten, da hierdurch nur Platinchlorid-Chl wasserstoff: $H^2PtCl^6 + 6H^2O$ oder $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, gebildet wi Letztere Verbindung, welche irrtümlicherweise gewöhnlich als Pla chlorid bezeichnet wird, läßt sich durch Erhitzen von Chlorwasserstoff u Wasser nicht befreien, ohne daß gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetz eintritt. Das Platinchlorid wird wasserfrei als gelber Beschlag gebildet be Erhitzen von Platin in überschüssigem Chlor (siehe S. 1154); in Lösung w es durch Digestion von Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung mit Platino oder mit Silbernitrat erhalten.

Darstellung. Wird 1 Mol. Platinchlorid-Chlorwasserstoff in wässeri Lösung mit einer Lösung von 2 Mol. Silbernitrat vermischt, so scheidet s zunächst gelbes Platinchlorid-Chlorsilber: $PtCl^4 + 2AgCl$, aus. Letzt Verbindung zerfällt jedoch bei Gegenwart von Wasser allmählich in Kälte, rasch beim Erwärmen in $PtCl^4$ und $2AgCl$, so daß schließlich e gelbrote, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Letztere liefert n dem Eindampfen und schließlichen Verdunsten über Schwefelsäure wohl a gebildete, rote Kristalle von Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$ oder H^2PtO $+ 4H^2O$ (nach Engel $PtCl^4 + 4H^2O$):

$$H^2PtCl^6 + 2AgNO^3 = PtCl^4 + 2AgCl + 2HNO^3.$$

haften. Das Platinchlorid bildet rote, anscheinend monokline
' nicht zerfließlich sind. Die konzentrierte wässerige Auf-
ird durch Salmiaklösung erst nach längerem Stehen oder
't. Bei 100° C verliert das Platinchlorid nur 4 Mol.
'te Molekül H^2O entweicht unter Zersetzung erst bei
'zsäure führt das Platinchlorid in Platinchlorid-
, + $6 H^2O$, über (Jürgensen). Die wässerige,
sung des Platinchlorids enthält, ähnlich wie die des
1134), eine zweibasische Säure, H^2PtOCl^4, welche durch
. Elemente des Wassers gebildet wird und zum Teil in die
. und $PtOCl^{4''}$ zerfällt.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $H^2PtCl^6 + 6 H^2O$ oder $PtCl^4 + 2 HCl + 6 H^2O$.

Molekulargewicht: 517,8 *(513,76 H = 1; 517,6 O = 16).*

(Pt: 37,63, Cl: 41,10, H: 0,39, H^2O: 20,88 oder $PtCl^4$: 65,03, HCl: 14,09, H^2O: 20,88.)

Syn.: Platinichlorwasserstoffsäure, Platiniwasserstoffchlorid (*Platinum chloratum, Platinum bichloratum*, Platinchlorid).

Geschichtliches. Die Zusammensetzung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs ist zuerst durch die Untersuchungen von Weber, Topsoë und Jörgensen festgestellt. Die zahlreichen Doppelsalze, welche das Platinchlorid mit anderen Chloriden liefert, sind besonders von Bonsdorff, Topsoë, Cleve, Nilson u. a. untersucht.

Darstellung. a) Aus Platin. 1 Tl. möglichst zerkleinertes Platin werde in einem Kolben, zur Beseitigung von Spuren beigemengter fremder Metalle (Eisen, Kupfer, Silber), zunächst mit 1 bis 2 Tln. reiner Salpetersäure von 25 Proz. einige Stunden im Wasserbade erwärmt, hierauf die Salpetersäure abgegossen, das zurückbleibende Platin einige Male mit Wasser abgespült und alsdann mit einem Gemenge von 6 Tln. reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl) und 2 Tln. Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) übergossen. Das Gemenge werde hierauf bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin vollständig oder bis auf eine ganz kleine Menge platinhaltigen Iridiums gelöst ist:

3 Pt	+	18 HCl	+	$4 HNO^3$	+	$10 H^2O$
(584,8)		(657 = 2628 v. 25 Proz.)		(252 = 1008 v. 25 Proz.)		

$$= 3 [H^2PtCl^6 + 6 H^2O] + 4 NO$$
(1553,4)

Schneller erfolgt die Lösung des Platins in Königswasser (letzteres ist nötigenfalls aus konzentrierteren Säuren zu bereiten), wenn man dieselbe in einer tubulierten, mit Glasstopfen verschlossenen, starkwandigen Retorte unter Druck vornimmt. Zu diesem Zwecke füge man in die Öffnung des Retortenhalses ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr ein, welches etwa 20 cm tief in Wasser eintaucht.

Die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung werde im Wasserbade unter Umrühren zur Sirupskonsistenz verdampft, der Rückstand in der gleichen Menge reiner Salzsäure gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis die zurückbleibende Masse vollständig frei von Salpetersäure ist (über die Prüfung siehe unten). Ist dieser Punkt erreicht, so löse man den Rückstand in

Zur Herstellung der aus metallischem Platin bestehenden Platin typien wird Kaliumplatinchlorür und Ferrioxalat in Lösung auf Papier au getragen und letzteres alsdann im getrockneten Zustande durch ein gewöh liches photographisches Negativ belichtet. Hierbei wird das Ferrioxalat den belichteten Stellen zu Ferrooxalat reduziert. Wird das Papier hiera durch Kaliumoxalatlösung gezogen, so findet an den Stellen, wo die Lich wirkung stattgefunden hatte, eine Reduktion des Kaliumplatinchlorürs Platin statt. Infolgedessen resultiert ein Positiv von grauschwarzer Farl welches sehr beständig gegen den Einfluß von Luft und Licht ist. I erzielten Bilder werden schließlich mit verdünnter Salzsäure und mit Was behandelt.

Auch durch Behandlung mit verdünnter, schwachsaurer Lösung v Kaliumplatinchlorür lassen sich photographische Silberbilder in Platinbild verwandeln, mit Platin „tonen".

Aus einer erwärmten Lösung von Kaliumplatinchlorür und Kaliumnit scheiden sich farblose, schwer lösliche Kristalle von Kaliumplatinonitri $K^2Pt(NO^2)^4$, aus.

Auch mit Kohlenoxyd geht das Platinchlorür Verbindungen ein, wei es darin auf 150° C erhitzt wird, oder Kohlenoxyd und Chlor bei 250° üb Platinschwamm geleitet werden: $PtCl^2 + CO$, $PtCl^2 + 2CO$ und Pt($+ 3CO$ (Kohlenoxydplatinchlorüre oder Carbonylplatinchlorür Diese Verbindungen bilden schmelz- und sublimierbare, gelbe Nadeln, d durch Wasser in Platin, Kohlensäureanhydrid und Chlorwasserstoff zerset werden. In Vierfach-Chlorkohlenstoff und in Salzsäure ist die Verbindu $PtCl^2 + CO$ ohne Zersetzung löslich, die Verbindungen $PtCl^2 + 2CO$ u $PtCl^2 + 3CO$ werden durch Salzsäure zersetzt. Mit Chlorwasserstoff u den Chloriden der Alkalimetalle liefert die Verbindung $PtCl^2 + CO$ leic zersetzbare Doppelsalze (Schützenberger).

Durch starkes Erhitzen zerfällt das Platinchlorür in Platin und Chl

Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$ (Platintetrachlorid, Platinichlorid Das Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$, läßt sich im salzsäurefreien Zustande nicl durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen der hierb erzielten Lösung erhalten, da hierdurch nur Platinchlorid-Chlo wasserstoff: $H^2PtCl^6 + 6H^2O$ oder $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, gebildet wir Letztere Verbindung, welche irrtümlicherweise gewöhnlich als Plati chlorid bezeichnet wird, läßt sich durch Erhitzen von Chlorwasserstoff u Wasser nicht befreien, ohne daß gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetzu eintritt. Das Platinchlorid wird wasserfrei als gelber Beschlag gebildet bei Erhitzen von Platin in überschüssigem Chlor (siehe S. 1154); in Lösung wi es durch Digestion von Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung mit Platinox oder mit Silbernitrat erhalten.

Darstellung. Wird 1 Mol. Platinchlorid-Chlorwasserstoff in wässerig Lösung mit einer Lösung von 2 Mol. Silbernitrat vermischt, so scheidet si zunächst gelbes Platinchlorid-Chlorsilber: $PtCl^4 + 2AgCl$, aus. Letzte Verbindung zerfällt jedoch bei Gegenwart von Wasser allmählich in d Kälte, rasch beim Erwärmen in $PtCl^4$ und $2AgCl$, so daß schließlich ei gelbrote, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Letztere liefert na dem Eindampfen und schließlichen Verdunsten über Schwefelsäure wohl au gebildete, rote Kristalle von Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$ oder H^2PtO($+ 4H^2O$ (nach Engel $PtCl^4 + 4H^2O$):

$$H^2PtCl^6 + 2AgNO^3 = PtCl^4 + 2AgCl + 2HNO^3.$$

Eigenschaften. Das Platinchlorid bildet rote, anscheinend monokline Kristalle, welche nicht zerfließlich sind. Die konzentrierte wässerige Auflösung desselben wird durch Salmiaklösung erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen gefällt. Bei 100° C verliert das Platinchlorid nur 4 Mol. Kristallwasser, das fünfte Molekül H^2O entweicht unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Salzsäure führt das Platinchlorid in Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $H^2PtCl^6 + 6H^2O$, über (Jürgensen). Die wässerige, sauer reagierende Lösung des Platinchlorids enthält, ähnlich wie die des Goldchlorids (s. S. 1134), eine zweibasische Säure, H^2PtOCl^4, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet wird und zum Teil in die Ionen $H^{\cdot}, H^{\cdot}$ und $PtOCl^{4''}$ zerfällt.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $H^2PtCl^6 + 6H^2O$ oder $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$.

Molekulargewicht: 517,8 *(513,76 H = 1; 517,6 O = 16).*

(Pt: 37,63, Cl: 41,10, H: 0,39, H^2O: 20,88 oder $PtCl^4$: 65,03, HCl: 14,09, H^2O: 20,88.)

Syn.: Platinichlorwasserstoffsäure, Platiniwasserstoffchlorid (*Platinum chloratum, Platinum bichloratum,* Platinchlorid).

Geschichtliches. Die Zusammensetzung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs ist zuerst durch die Untersuchungen von Weber, Topsoë und Jörgensen festgestellt. Die zahlreichen Doppelsalze, welche das Platinchlorid mit anderen Chloriden liefert, sind besonders von Bonsdorff, Topsoë, Cleve, Nilson u. a. untersucht.

Darstellung. a) Aus Platin. 1 Tl. möglichst zerkleinertes Platin werde in einem Kolben, zur Beseitigung von Spuren beigemengter fremder Metalle (Eisen, Kupfer, Silber), zunächst mit 1 bis 2 Tln. reiner Salpetersäure von 25 Proz. einige Stunden im Wasserbade erwärmt, hierauf die Salpetersäure abgegossen, das zurückbleibende Platin einige Male mit Wasser abgespült und alsdann mit einem Gemenge von 6 Tln. reiner Salzsäure (von 25 Proz. HCl) und 2 Tln. Salpetersäure (von 25 Proz. HNO^3) übergossen. Das Gemenge werde hierauf bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin vollständig oder bis auf eine ganz kleine Menge platinhaltigen Iridiums gelöst ist:

$$\underset{(584,8)}{3\,Pt} + \underset{(657 = 2628 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{18\,HCl} + \underset{(252 = 1008 \text{ v. } 25 \text{ Proz.})}{4\,HNO^3} + 10\,H^2O$$
$$= \underset{(1553,4)}{3\,[H^2PtCl^6 + 6\,H^2O]} + 4\,NO$$

Schneller erfolgt die Lösung des Platins in Königswasser (letzteres ist nötigenfalls aus konzentrierteren Säuren zu bereiten), wenn man dieselbe in einer tubulierten, mit Glasstopfen verschlossenen, starkwandigen Retorte unter Druck vornimmt. Zu diesem Zwecke füge man in die Öffnung des Retortenhalses ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr ein, welches etwa 20 cm tief in Wasser eintaucht.

Die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung werde im Wasserbade unter Umrühren zur Sirupskonsistenz verdampft, der Rückstand in der gleichen Menge reiner Salzsäure gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis die zurückbleibende Masse vollständig frei von Salpetersäure ist (über die Prüfung siehe unten). Ist dieser Punkt erreicht, so löse man den Rückstand in

10 oder 20 Tln. Wasser auf, filtriere die Lösung und bewahre dieselbe al Reagens auf.

Um den Platinchlorid-Chlorwasserstoff in fester, kristallinischer Form zu erhalten, dampfe man die salpetersäurefreie, wässerige Lösung im Wasser bade, unter Umrühren, so weit ein, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten sofort zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Alsdann lasse ma die derartig konzentrierte Lösung über Schwefelsäure oder über Ätzkal erkalten und bringe schließlich die erstarrte, kristallinische Masse in woh verschließbare Gefäße.

1 Tl. reines Platin wird der Theorie nach 2,66 Tle. kristallisierten Platin chlorid-Chlorwasserstoff: $[H^2PtCl^6 + 6\,H^2O]$, liefern:

$$\underset{(194,8)}{Pt} : \underset{(517,8)}{[H^2PtCl^6 + 6\,H^2O]} = 1 : x; \quad x = 2,66.$$

b) Aus Platinrückständen. Um die Platinrückstände, welche si allmählich in den Laboratorien in Gestalt von Ammoniumplatinchlorid un Kaliumplatinchlorid ansammeln, auf Platinchlorid-Chlorwasserstoff wieder z verarbeiten, sammle man dieselben, wasche sie mit Salmiaklösung aus, trockn den Rückstand und führe ihn durch anhaltendes, starkes Glühen, und zwa zunächst im bedeckten, später im offenen Tiegel in metallisches Platin übe Das Ammoniumplatinchlorid ist behufs Überführung in Platin anfänglic nur gelinde zu erhitzen und erst, nachdem das Entweichen von Salmiak dämpfen nahezu aufgehört hat, noch längere Zeit stark zu glühen. Zu Zerlegung des Kaliumplatinchlorids in Platin und Chlorkalium ist ein an haltendes, starkes Glühen erforderlich. Das in dem einen oder anderen Fall erhaltene, fein verteilte Platin erwärme man mit verdünnter, reiner Salzsäur einige Stunden im Wasserbade, wasche es dann mit heißem Wasser so lang aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und löse e schließlich in Königswasser auf (siehe oben).

Die Zersetzung von Kaliumplatinchlorid kann leicht auch durc Behandlung desselben mit amalgamiertem Aluminium (siehe S. 1031), be Gegenwart von Wasser, geschehen. Die reduzierte Masse ist schließlich zu Entfernung des gebildeten Aluminiumhydroxyds wiederholt mit Salzsäur auszukochen.

Platinchloridhaltige, wässerige Flüssigkeiten sind behufs ihrer Regene ration stark einzuengen, mit konzentrierter Salmiaklösung zu fällen, der au geschiedene Platinsalmiak ist mit Salmiaklösung auszuwaschen, zu trockne zu glühen und alsdann das rückständige Platin, wie oben erörtert, weite zu behandeln. Aus wässerigen, Platin enthaltenden Lösungen läßt sich da selbe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, auch durch Schwefelwasserstoff a Schwefelplatin ausfällen. Zur vollständigen Ausfällung ist jedoch ein wiede holtes Erwärmen der Flüssigkeit erforderlich. Das ausgeschiedene Schwefe platin ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Trocknen durc Glühen in Platin zu verwandeln. Letzteres ist schließlich nötigenfalls, w oben erörtert, noch weiter zu reinigen.

Aus alkoholischen oder alkohol-ätherischen Platinchloridlösungen - Waschwässern von den Ammoniakbestimmungen s. S. 305 — kann das Plat einfach durch Eindampfen derselben und Glühen des Rückstandes abgeschied und alsdann in der oben erörterten Weise in Platinchlorid-Chlorwassersto wieder übergeführt werden.

Über die Reinigung des Platins vom Iridium s. S. 1150 und 1151.

Eigenschaften. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff (gewöhnlic schlechtweg als Platinchlorid bezeichnet, vgl. oben S. 1160) bildet ein

braunrote, kristallinische Masse oder bei langsamer Verdunstung braunrote Prismen. An der Luft zerfließt das Salz. In Wasser, Alkohol und Äther ist der Platinchlorid-Chlorwasserstoff leicht mit gelbroter Farbe löslich. Die wässerige Lösung, welche die Ionen H˙, H˙ und $PtCl^{6}{}''$ enthält, besitzt saure Reaktion und einen scharf metallischen Geschmack. Im Lichte und beim Erwärmen erleidet die alkoholische und ätherische Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs eine Veränderung, indem das Salz unter Bildung von Platinchlorür, bezüglich von Platin, einen Teil seines Chlors an die Lösungsmittel abgibt. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert der Platinchlorid-Chlorwasserstoff zunächst sein Kristallwasser, bei stärkerer Hitze entweichen Chlorwasserstoff und Chlor, bis bei etwa 300° C das Salz vollständig in Platinchlorür: $PtCl^2$, übergeht. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit viel konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag: $H^2PtCl^6 + 4 H^2O$, aus.

Die Lösung des entwässerten Platinchlorid-Chlorwasserstoffs in absolutem Alkohol liefert beim Verdunsten im Vakuum rotgelbe Kristalle der Verbindung $(C^2H^5 . OH)^2PtCl^4$.

Dampft man den Platinchlorid-Chlorwasserstoff wiederholt mit Königswasser ein, so entsteht Nitrosoplatinchlorid: $(NO)^2PtCl^6$, welches in kleinen, orangefarbenen, zerfließlichen, leicht zersetzbaren Würfeln kristallisiert.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs anfänglich nur eine Braunfärbung, allmählich, namentlich beim Erwärmen, entsteht jedoch ein schwarzbrauner Niederschlag von Platinsulfid: PtS^2. In der heißen Lösung entsteht sofort eine Fällung. Schwefelammonium scheidet ebenfalls Platinsulfid: PtS^2, ab, welches jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels, namentlich wenn letzteres Polysulfid enthält, größtenteils mit braunroter Farbe als Ammoniumthioplatinat: $(NH^4)^2PtS^3$, löslich ist. In Salzsäure ist das Platinsulfid unlöslich, löslich dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser.

Kaliumhydroxyd erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, welcher in einem großen Überschusse des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, löslich ist. Ammoniakflüssigkeit ruft, in geringer Menge zu der Platinlösung gegeben, einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervor, der im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist. Fügt man dagegen zu der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs direkt einen Überschuß von Ammoniakflüssigkeit, so entsteht keine Fällung. Bei längerem Erwärmen entfärbt sich jedoch diese ammoniakalische Flüssigkeit unter Bildung von Platinbasen (siehe dort).

Natronlauge und Natriumcarbonatlösung bewirken in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen scheidet sich braungelbes Platinoxyd-Natrium aus. Wird die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs mit überschüssiger Natronlauge gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich weißes Platinhydroxyd aus.

Chlorkalium und Chlorammonium, nicht dagegen Chlornatrium, scheiden in nicht zu verdünnter Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs

gelbe kristallinische Niederschläge ab von Kalium-, bezüglich Ammoniumplatinchlorid (vgl. unten). Jodkalium färbt die Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung tief braunrot, allmählich entsteht ein brauner Niederschlag von Platinjodid, gemengt mit Kaliumplatinchlorid. Über das Verhalten gegen Bromkalium s. S. 549.

Zinnchlorür färbt die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs dunkel braunrot. Eisenvitriol und Eisenchlorür bewirken keine Fällung erst bei langem Kochen damit findet eine Reduktion zu Platin statt. Versetzt man jedoch die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zunächst mit Eisenvitriol, dann mit Natronlauge und schließlich mit Salzsäure im Überschusse, so scheidet sich Platinmohr ab.

Hydrazin- und Hydroxylaminsalze, sowie Wasserstoffsuperoxydlösung rufen in der Kälte in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs keine Ausscheidung hervor. Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird unter diesen Bedingungen durch Hydrazin vollständig zu Gold reduziert; auch Hydroxylaminsalz scheidet allmählich Gold aus, während Wasserstoffsuperoxyd keine Ausscheidung bewirkt. In alkalischer Lösung scheidet Wasserstoffsuperoxyd aus Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung das Gold vollständig aus, wogegen dasselbe auf Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung unter diesen Bedingungen nicht einwirkt.

Die meisten Metalle, besonders Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, scheiden aus Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung Platin metallisch ab. In gleicher Weise wirken, nach Zusatz von Natriumcarbonat, verschiedene organische Verbindungen, z. B. Zucker, Ameisensäure, Weinsäure usw.

Spezifisches Gewicht wässeriger Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung nach H. Precht bei 15° C.

Proz. $PtCl^4$	Spezif. Gewicht	Proz. $PtCl^4$	Spezif. Gewicht	Proz. $PtCl^4$	Spezif. Gewicht	Proz. $PtCl^4$	Spezif. Gewicht
1	1,009	13	1,130	25	1,285	37	1,488
2	1,018	14	1,141	26	1,300	38	1,500
3	1,027	15	1,153	27	1,315	39	1,523
4	1,036	16	1,165	28	1,330	40	1,546
5	1,046	17	1,176	29	1,346	41	1,568
6	1,056	18	1,188	30	1.362	42	1,591
7	1,066	19	1,201	31	1,378	43	1,615
8	1,076	20	1,214	32	1,395	44	1,641
9	1,086	21	1,227	33	1,413	45	1,666
10	1,097	22	1,242	34	1,431	46	1,688
11	1,108	23	1,256	35	1,450	47	1,712
12	1,119	24	1,270	36	1,469	48	1,736

Prüfung. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bilde eine trockene, kristallinische Masse, welche in 10 Tln. Wasser vollkommen klar und mit gelbroter Farbe löslich ist. Eine braunrote Farbe der Lösung deutet auf einen Gehalt an Platinchlorür oder an Iridiumchlorid hin. Auch in Alkohol und in Äther sei derselbe vollkommen löslich. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff sei frei von Salpetersäure. Um sich von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen, versetze man eine Probe der Lösung (1 : 10) mit dem gleichen Volum reiner, konzentrierter Schwefelsäure und überschichte die heiße Mischung mit Eisenvitriollösung. Bei Abwesenheit von Salpetersäure macht

sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten auch bei längerem Stehen keine braune Zone bemerkbar (s. S. 325).

Um den Gehalt des Platinchlorid - Chlorwasserstoffs an Platin festzustellen, erhitze man eine genau gewogene Menge desselben (etwa 0,5 g) in einem Porzellantiegel vorsichtig zum Glühen und wäge nach dem Erkalten den aus Platin bestehenden Rückstand. Derselbe betrage in dem trockenen Salze wenigstens 37 bis 37,5 Proz. Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung dampfe man zu diesem Behufe in gewogener Menge (etwa 5 g) in einem gewogenen Porzellantiegel ein und erhitze den Rückstand zum Glühen.

Das nach dem Glühen des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zurückbleibende metallische Platin liefere nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche weder beim Verdampfen einen Rückstand hinterläßt, noch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium irgendwie verändert wird: fremde Metalle, besonders Eisen.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Platinchlorid - Chlorwasserstoffs (1:50) werde durch Chlorbaryumlösung auch bei längerem Stehen nicht getrübt: Schwefelsäure.

Die Lösung des Platinchlorid - Chlorwasserstoffs (1 : 10) liefere auf Zusatz von Chlorammonium einen rein gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid besitzt der Niederschlag eine mehr oder minder rote Farbe von gebildetem Ammoniumiridiumplatinchlorid.

Der mit der Platinchlorid - Chlorwasserstofflösung (1 : 10) geschüttelte Äther nehme keine Gelbfärbung an: Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Der Platinchlorid - Chlorwasserstoff ist selten zu arzneilichen Zwecken benutzt worden, dagegen findet derselbe unter dem Namen Platinchlorid eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie (vgl. unten). Technisch wird der Platinchlorid - Chlorwasserstoff verwendet zum Verplatinieren, zum Schwärzen von Kupfer, Messing und anderen Kupferlegierungen, sowie zum Zeichnen von Leinwand, von Zink, Messing, Kupfer usw.

Der Wasserstoff in dem Platinchlorid - Chlorwasserstoff: H^2PtCl^6, läßt sich leicht durch die Alkalimetalle, das Thallium und die Metalle der alkalischen Erden ersetzen. Man erhält auf diese Weise eine Reihe kristallisierbarer Salze, welche als Chlorplatinate bezeichnet werden und die aufzufassen sind als die Verbindungen einer zweibasischen Säure, der Chlorplatinwasserstoffsäure oder der Platinchlorwasserstoffsäure: H^2PtCl^6. Zur Darstellung dieser Salze, welche man auch als Doppelsalze des Platinchlorids: $PtCl^4$, mit den Chloriden jener Metalle betrachten kann, genügt es, eine Auflösung von Platinchloridchlorwasserstoff mit der Lösung der Chloride der betreffenden Metalle in den entsprechenden Mengenverhältnissen zu mischen, z. B.:

$$(H^2PtCl^6) + 2\,KCl = (K^2PtCl^6) + 2\,HCl.$$

Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist in Wasser schwer löslich und in Alkohol unlöslich, eine Eigenschaft, auf welcher der qualitative und quantitative Nachweis, sowie die Trennung jener Chloride voneinander, bezüglich der in denselben enthaltenen Metalle, mittels Platinchlorid - Chlorwasserstoff beruht. Vgl. die Bestimmung des Ammoniaks und der Ammoniumverbindungen S. 305, den qualitativen und quantitativen Nachweis des Kaliums und die Trennung desselben vom Natrium S. 528 und 531.

Das Kalium-Platinchlorid: K^2PtCl^6 oder $PtCl^4 + 2KCl$, Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak): $(NH^4)^2PtCl^6$ oder Pt $+ 2NH^4Cl$, das Cäsiumplatinchlorid: Cs^2PtCl^6 oder $PtCl^4 + 2CsCl$, das Rubidiumplatinchlorid: Rb^2PtCl^6 oder $PtCl^4 + 2RbCl$, sind Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche, gelbe kristallinische Nie schläge, die aus heißem Wasser in regulären Oktaedern ohne Kristallwa kristallisieren.

Das Natriumplatinchlorid: $Na^2PtCl^6 + 6H^2O$ oder $[PtCl^4 + 2N$ $+ 6H^2O]$, welches in rotgelben, triklinen Säulen oder Tafeln kristallisi und das Lithiumplatinchlorid: $Li^2PtCl^6 + 6H^2O$ oder $[PtCl^4 + 2L$ $+ 6H^2O]$, welches orangegelbe Kristalle bildet, sind in Wasser und Alko leicht löslich.

Das Thalliumplatinchlorid: Tl^2PtCl^6 oder $PtCl^4 + 2TlCl$, ist gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit den Chloriden alkalischen Erdmetalle und des Magnesiums sind sämtlich in Wasser lei löslich.

Platinbromür: $PtBr^2$ (Platindibromid, Platinobromid), wird als e braungrüne, in Wasser unlösliche, in Bromwasserstoffsäure mit braunrot in Bromkaliumlösung mit gelber Farbe lösliche Masse erhalten beim Erhitz von Platinbromid-Bromwasserstoff: H^2PtBr^6 oder $PtBr^4 + 2HBr$, auf 2 (Topsoë).

Platinbromid: $PtBr^4$, wird als eine schwarzbraune, nicht zerfli liche, in Wasser lösliche Masse erhalten beim Erhitzen von Platinschwa mit Brom und Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 180° Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 180° C. Du Lösen von Platin in einem Gemische von Salpetersäure und Bromwasserst säure entsteht Platinbromid-Bromwasserstoff: $PtBr^4 + 2HBr + 9H^2O$, welc in zerfließlichen, dunkelroten Prismen kristallisiert. Diese Verbindung bil mit den Bromiden Salze, welche den Chlorplatinaten entsprechen (Halb stadt, Topsoë).

Platinjodür: PtJ^2 (Platindijodid, Platinojodid), ist ein schwar Pulver, welches durch Erwärmen von Platinchlorür mit Jodkaliumlös entsteht (Lasseigne).

Platinjodid: PtJ^4 (Platintetrajodid, Platinijodid), wird als schwarzes, in Wasser unlösliches, in Jodkalium lösliches Pulver erhal beim Erwärmen von überschüssigem Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit J kaliumlösung oder mit Jodwasserstoffsäure (Topsoë). Durch Lösen in J wasserstoffsäure und Verdunsten dieser Lösung resultieren leicht zersetzb Kristalle von Platinjodid-Jodwasserstoffsäure: $H^2PtJ^6 + 9H^2O$ o $PtJ^4 + 2HJ + 9H^2O$.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Plati

Wie bereits erwähnt, verbindet sich das Platin nur unter bestimm Bedingungen zum Teil direkt mit dem Sauerstoff (s. S. 1152). Auf indirekt Wege lassen sich zwei Oxyde des Platins, bzw. deren Hydrate, darstellen:

PtO: Platinoxydul,
PtO^2: Platinoxyd.

Das Platinoxydul: PtO, und das Platinoxyd: PtO^2, sind in rein wasserfreiem Zustande bisher nicht bekannt; wasserhaltig entstehen sie



schwarze, in verdünnten Säuren unlösliche Pulver bei vorsichtigem Erhitzen der entsprechenden Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen beide Sauerstoffverbindungen in ihre Bestandteile. Sehr fein verteilter Platinschwamm geht beim Erhitzen im Sauerstoff auf 510° zum Teil in wasserfreies Platinoxydul über (L. Wöhler). Platinoxydul und Platinoxyd wirken als energische Oxydationsmittel.

Platinhydroxydul: $Pt(OH)^2$, bildet ein schwarzes Pulver, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt. Es entsteht bei der Digestion von Platinchlorür mit Kalilauge und Auswaschen des gebildeten Niederschlages mit Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre. Das auf diese Weise erhaltene Platinhydroxydul entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $Pt(OH)^2 + H^2O$. Das Wasser ist nur sehr schwierig daraus zu entfernen (L. Wöhler). Frisch gefällt löst sich das Platinhydroxydul leicht in kalter Salzsäure, dagegen ist es in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Natronlauge so gut wie unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es dagegen auf.

Platinhydroxyd: $Pt(OH)^4$ (Platinsäure), entsteht als ein weißer, flockiger, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag, wenn Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung mit überschüssiger Natronlauge gekocht und alsdann das Gemisch mit Essigsäure übersättigt wird. Die Färbung des Platinhydroxyds ist je nach dem Wassergehalte desselben eine sehr verschiedene. Das rein weiße Platinhydroxyd entspricht der Formel $PtO^2 + 4H^2O$ oder $Pt(OH)^6H^2$, das beim Trocknen ockergelb gefärbte der Formel $PtO^2 + 3H^2O$ oder $PtO(OH)^4H^2$, das durch langes Trocknen im Exsikkator umbrafarben gewordene der Formel $PtO^2 + 2H^2O$ oder $PtO^2(OH)^2H^2$ und das lange Zeit bei 100° getrocknete, schwarz gefärbte der Formel H^2PtO^3 (L. Wöhler).

Das Platinhydroxyd trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure, indem das frisch gefällte Produkt sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und in Ätzalkalien auflöst. Die wasserärmeren Platinhydroxyde lösen sich viel schwieriger auf, und zwar um so schwieriger, je wasserärmer sie beim Trocknen geworden sind. Die Verbindungen des Platinhydroxyds mit Basen werden Platinate genannt, dieselben entsprechen der allgemeinen Formel M^2PtO^3.

Ein Platinsesquioxyd: Pt^2O^3, und ein Platinoxyduloxyd: Pt^3O^4, existieren nach L. Wöhler nicht.

Platinbasen.

Als Platinbasen bezeichnet man eine große Anzahl stickstoffhaltiger Platinverbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür und auf Platinchlorid, sowie durch weitere Zersetzung der hierbei entstehenden primären Produkte gebildet werden. Die Platosamine entsprechen der Formel $\overset{II}{Pt}R^2 . x NH^3$, worin R^2: Cl^2, Br^2, J^2, SO^4, $(NO^3)^2$, $(OH)^2$, x: 1 bis 4 sein kann; den Platinaminen kommt die Formel $\overset{IV}{Pt}R^4 . x NH^3$ zu, worin R^2 die gleiche Bedeutung wie oben hat, x: 1 bis 6 sein kann. Diese Verbindungen besitzen den Charakter starker Basen, deren Salze Ähnlichkeit mit Kobaltiaken (s. S. 797) und den Ammoniumverbindungen zeigen. Man hat diese Verbindungen aufgefaßt als Platinoxydul- oder Platinoxydsalze, welche mit mehreren Molekülen Ammoniak verbunden sind, oder, da dieselben komplexe, platin- und stickstoffhaltige Ionen liefern, als Ammoniumverbindungen, in denen ein Teil der Wasserstoffatome des Ammoniums durch

das zweiwertige Platin oder die zweiwertigen Radikale: $PtCl^2$ und PtO, b durch Ammonium: NH^4, selbst, ersetzt ist.

Die Chloride der bekanntesten dieser Platinverbindungen sind: Pt $(NH^3)^2$, $PtCl^2(NH^3)^2$, $PtCl^2(NH^3)^4$, $PtCl^4(NH^3)^2$, $PtCl^4(NH^3)^3$, $PtCl^4$(NE Die Chloratome dieser Verbindungen können auch durch Brom und sowie durch die Reste der Schwefelsäure (SO^4) und Salpetersäure (N ersetzt werden. Durch Ersatz der Chloratome dieser Chloride durch Hydro OH, entstehen die Platinbasen im freien Zustande. Letztere gleichen ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien.

Läßt man auf Ammoniumplatinchlorid Kalilauge einwirken, so stehen stickstoffhaltige Platinverbindungen, welche bei dem Erhitzen e dieren und deshalb als Knallplatine bezeichnet werden. Die Zusamı setzung dieser von Proust, Döbereiner und E. v. Meyer untersuc Verbindungen ist eine verschiedene, je nach den Bedingungen, welche der Darstellung derselben eingehalten werden. Außer Platin und Stick enthalten dieselben noch Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor.

Platinsulfür: PtS, und Platinsulfid: PtS^2, entstehen als schw braune Niederschläge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in erwä Platinchlorür-, bezüglich Platinchloridlösung (vgl. S. 1163). In den Sul der Alkalimetalle lösen sich diese Niederschläge mit rotbrauner Farbe

Palladium, Pd.

Atomgewicht: 106,5 *(105,7 H = 1)*; zwei- und vierwertig.

Das Palladium wurde im Jahre 1803 von Wollaston im gedieg Platin entdeckt und nach dem kurz zuvor (1802) aufgefundenen Plan Pallas benannt.

Das Palladium findet sich legiert mit Platin in fast allen Platiner zum Teil kommt es jedoch auch im reinen Zustande in Gestalt von kle abgeplatteten Körnern vor, welche mit dem brasilianischen Platinerz mengt sind. Auch in Tilkerode am Harz ist gediegenes Palladium mengt mit Gold und Selenblei, in kleinen Mengen gefunden. In Verbin mit Gold und Silber ist das Palladium in einem brasilianischen Golderz, sogenannten *Oro pudre* (faulem Golde), in Quantitäten von 5 bis 10 enthalten. Letzteres dient besonders zur Darstellung dieses Elementes.

Das Palladium ist in dem Aussehen, im Glanze, in der Härte un der Geschmeidigkeit dem Platin sehr ähnlich. Die Farbe desselben n sich jedoch mehr der des Silbers. Unter den Platinmetallen ist das I dium das am leichtesten schmelzbare (nach Holborn und Henning 1535°, nach Violle bei 1500°). Das geschmolzene Metall spratzt, infolge nahme von Sauerstoff, beim Erstarren, ähnlich wie das Silber. Über s Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verflüchtigt sich das Palladium unter stoßung grünlicher Dämpfe, welche sich zu einem braunen, aus Palla und Palladiumoxydul bestehenden Beschlage verdichten. Bei Glühhitz das Palladium schweißbar. Beim Erhitzen an der Luft läuft das Meta folge einer oberflächlichen Oxydation bläulich an, erhält aber bei hö Temperatur wieder Metallglanz, den es auch bei raschem Abkühlen be In reinem Sauerstoff oxydiert sich das Palladium bei 810° innerhalb Stunde zu 80 Proz. zu Palladiumoxydul: PdO; letzteres zerfällt jedoch 850° in einer Sauerstoffatmosphäre wieder in seine Komponenten (L. Wöh Das Palladium zersetzt bei keiner Temperatur das Wasser.

Das Palladium ist dimorph; es findet sich in regulären Oktaedern 3rasilien) und in hexagonalen Blättchen (Tilkerode). Sein spezifisches Ge·icht beträgt 11,4.

Das Palladium löst sich in heißer, konzentrierter Salpetersäure, namentch bei Gegenwart von salpetriger Säure, ebenso ist dasselbe in heißer, konentrierter Jodwasserstoffsäure, in siedender konzentrierter Schwefelsäure und n Königswasser löslich. Salzsäure greift das kompakte Metall kaum an, löst edoch fein verteiltes Palladium (Palladiumschwamm) bei Luftzutritt auf. Von schmelzenden Ätzalkalien, von schmelzendem Salpeter und von schmelzendem saurem Kaliumsulfat wird das Metall stark angegriffen.

Läßt man auf Palladiumblech einen Tropfen Jodtinktur freiwillig verdunsten, so wird das Metall an dieser Stelle schwarz gefärbt infolge der Bildung von Palladiumjodür (Unterschied von Platin).

Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigt das Palladium gegen Wasserstoff. Das Palladium besitzt sowohl im kompakten, als auch im fein verteilten Zustande die Fähigkeit, Wasserstoff in sehr großer Menge in sich ıufzunehmen und diesen so festzuhalten, daß man dies mit Wasserstoff beadene Palladium als eine chemische Verbindung beider Elemente betrachtet ıat. Nach Troost und Hautefeuille entsteht hierbei eine Verbindung on der Zusammensetzung Pd^4H^2, welche jedoch die Fähigkeit besitzt, außer em chemisch gebundenen Wasserstoff (auf 1 Vol. Palladium etwa 600 Vol. Vasserstoff) noch Wasserstoff in wechselnden Mengen zu absorbieren. Nach eueren Untersuchungen von Roozeboom ist jedoch die Existenz einer hemischen Verbindung Pd^4H^2 zweifelhaft; nach denselben ist der Palladiumasserstoff nur als eine „feste Lösung" von Wasserstoff in Palladium anısprechen. Die Bindung und Absorption von Wasserstoff durch das Pallaium findet unter Entwickelung von Wärme und Volumvergrößerung des letalles statt. Die Farbe und der Glanz des Palladiums werden dabei nicht erändert, das spezifische Gewicht, das Leitungsvermögen für Elektrizität nd die Zähigkeit aber vermindert. Das Wasserstoff-Palladium besitzt deutchen Magnetismus. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Vakuum erleidet as Wasserstoff-Palladium keine merkliche Veränderung, erst über 130° findet ne Zersetzung unter Entwickelung von Wasserstoff statt, die erst durch ıngeres Glühen beendet wird.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Palladium schon bei gewöhncher Temperatur, wenn man eine Palladiumfolie, welche im Wasserstoffrome frisch ausgeglüht ist, in eine Wasserstoffatmosphäre bringt. Die ünstigste Temperatur für die Bildung von Palladiumwasserstoff ist 100°. alladiumschwamm, welcher durch Glühen von Palladiumchlorür-Chlorımmonium bereitet ist, absorbiert hierbei nahezu das 1000fache seines Voımens an Wasserstoff. Die gleiche Wasserstoffmenge wird von dem Pallaium aufgenommen, wenn es in Form von elektrolytisch abgeschiedenen lättchen als negative Elektrode einer galvanischen Batterie dient, mit relcher durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser zerlegt wird. Derartig mit Vasserstoff beladenes Palladium gibt jedoch schon bei gewöhnlicher Temeratur die Menge von Wasserstoff wieder ab, welche es mehr enthält, als er festen Lösung: Pd^4H^2, entspricht. Der in letzterem Falle entwickelte Wasserstoff zeichnet sich durch energische Reduktionskraft, ähnlich wie Wasserstoff im *statu nascendi* aus. Er führt z. B. Eisenoxydsalze in Eisenxydulsalze, Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür und Quecksilber, rotes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über.

Bringt man Palladium, welches mit Wasserstoff genügend beladen ist, ı eine Atmosphäre von Sauerstoff, so findet nicht allein Bildung von Wasser

statt, sondern es wird auch gleichzeitig ein Teil des Sauerstoffs o und ein Teil des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert.

In einer Weingeist- oder Leuchtgasflamme erhitzt, bedeckt Palladium, indem es den Kohlenwasserstoffen der Flamme Wassers zieht und infolgedessen Kohlenstoff ausscheidet, mit einer dick schicht.

Das Palladium kommt meist in Gestalt von Blech in den Dasselbe findet wegen seiner silberähnlichen Farbe und wegen seiner B keit an der Luft zur Herstellung von Skalen und Kreisteilungen fü kalische Instrumente, zum Überziehen versilberter Metallwaren, als belag, sowie in der Zahntechnik Anwendung.

Kolloidales Palladium kann in ähnlicher Weise erhalten wie das kolloidale Platin, s. S. 1156.

Das Palladium fungiert in den durch Beständigkeit ausgeze Oxydul- oder Palladoverbindungen als ein zweiwertiges, in unbeständigen Oxyd- oder Palladiverbindungen als ein vier Element.

Von den Chlorverbindungen des Palladiums ist nur eine, das diumchlorür, im isolierten Zustande bekannt.

Löst man Palladium in Königswasser, so resultiert eine schwa Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Palladiumchlorid-Chlorw stoff: H^2PdCl^6 oder $PdCl^4 + 2HCl$, enthält. Durch Vermischen d mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen schwer lösliche Dop ähnlich denen des Platinchlorids (s. S. 1166). Dampft man die Lös Palladiums in Königswasser ein, so entweicht Chlor, und es entstel diumchlorür, welches beim langsamen Verdampfen in braunroten $PdCl^2 + 2H^2O$, kristallisiert. Wird das Palladiumchlorür aus schwa oder fein gefeiltem Palladium durch Lösen in erwärmter Salzsäure Einleiten von Chlor, dargestellt, so sind die resultierenden Krista beständig, wogegen das unter Anwendung von Königswasser bereite diumchlorür, infolge eines geringen Gehaltes an Salpetersäure, ze ist. Beim vollständigen Eintrocknen seiner Lösung wird das Pa chlorür wasserfrei und bildet dann eine schwarzbraune, kristallinisch Auch durch Erhitzen von Palladiumsulfür im Chlorstrome resultiert freies Palladiumchlorür, und zwar zum Teil als rosenrotes Sublim Teil als granatrote Kristallmasse (Fellenberg). Mit Chlorkali Chlorammonium liefert das Palladiumchlorür ähnliche Doppelsalze, Platinchlorür. Dieselben sind jedoch in Wasser leicht löslich. Die w Lösung des Palladiumchlorürs dient zur quantitativen Bestimmung in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brom (s. S. 283). Auch als Reagens auf Kohlenoxyd und Leuchtgas wässerige Lösung des Palladiumchlorürs benutzt, da diese Gase schwarzes, fein verteiltes Palladiummetall abscheiden.

Die Sauerstoffverbindungen des Palladiums, das Palladiumo PdO, und das Palladiumoxyd: PdO^2, bilden schwarze, in Säu schwer lösliche Pulver. Das Palladiumhydroxydul: $Pd(OH)^2$, Palladiumhydroxyd: $Pd(OH)^4$, sind nur wenig beständig. Ein diumsuboxyd: Pd^2O, existiert nach L. Wöhler nicht.

Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Palladium nur Verbin in welchen dasselbe als zweiwertiges Element fungiert — Oxydulsalze diumoxydsalze der Oxysäuren sind im reinen Zustande kaum beka sie sich leicht in Oxydulsalze verwandeln.

Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser mit brauner oder rotbrauner Farbe löslich. Beim Glühen erleiden sie eine Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Palladium.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den sauren und neutralen Lösungen der Palladiumoxydulsalze schwarzes Palladiumsulfür: PdS, ab, welches unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Königswasser ist. Besonders charakteristisch für die Palladiumoxydulsalze ist das Verhalten derselben gegen Jodkalium, Quecksilbercyanid und Zinnchlorür: Jodkalium scheidet schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür: PdJ^2, ab; Quecksilbercyanid bringt in säurefreien Lösungen einen gelbweißen Niederschlag von Palladiumcyanür: $Pd(CN)^2$, hervor, welcher in Salzsäure und in Ammoniak löslich ist; Zinnchlorür erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben färbt sich die Mischung rot, dann braun und endlich grün.

Die meisten Metalle, ebenso schweflige Säure, Hydrazinhydrat, Eisenvitriol, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Alkohol (beim Kochen), ameisensaure Salze, Sumpfgas, Äthylen usw. scheiden aus der wässerigen Lösung der Palladiumoxydulsalze schwarzes, fein verteiltes Palladiummetall (Palladiummohr) ab.

Palladiumoxydulnitrat: $Pd(NO^3)^2$, entsteht durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure, welche etwas salpetrige Säure enthält. Nach dem Eindampfen der braungelben Lösung scheidet sich das Salz in langen, braungelben, zerfließlichen Prismen aus. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus der wässerigen Lösung des Palladiumnitrats ein braunes, basisches Salz ab. Die wässerige Lösung des Palladiumoxydulnitrats findet Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Jods in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen (s. S. 284), da hierdurch nur das Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, nicht dagegen das Chlor und das Brom.

Palladiumoxydulsulfat: $PdSO^4 + 2H^2O$, bildet undeutliche, zerfließliche, braune Kristalle, welche durch viel Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt werden. Das Palladiumoxydulsulfat wird durch Lösen von Palladiumhydroxydul in Schwefelsäure oder von Palladium in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Palladiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den beiden Sauerstoffverbindungen.

Iridium, Ir.

Atomgewicht: 193,0 *(191,5 H = 1)*; zwei- und vierwertig.

Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Osmium im Jahre 1804 von Smithson Tennant in dem von Königswasser nicht gelösten Teile des Platinerzes (den Platinrückständen) entdeckt und wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche die Lösungen der Chloride dieses Metalles zeigen, mit obigem Namen bezeichnet.

Das Iridium findet sich in kleiner Menge in dem Platinerze. In größerer Menge kommt es in dem Osmium-Iridium und in dem Platin-Iridium vor, Legierungen, die im wesentlichen aus Osmium und Iridium, bezüglich aus Platin und Iridium bestehen. Letztere Legierungen sind in Gestalt kleiner Körner bisweilen dem Platinerze beigemengt.

Das Iridium bildet im kompakten Zustande ein rein weißes, dem polierten Stahl an Glanz ähnliches, sprödes Metall. Dasselbe ist härter und

schwerer schmelzbar als das Platin (nach Violle bei 1950°, nach H(
und Henning bei 2000°). Das Iridium kristallisiert in regulären Okt
Nur bei Weißglut ist das Iridium etwas hämmerbar. An der Luft c
Sauerstoffe verändert sich das kompakte Iridium nicht, im fein ve
Zustande (Iridiumschwamm) wird es jedoch beim Erhitzen an de
oxydiert. Bei 1000° zerfällt das gebildete Oxyd wieder in Iridiu
Sauerstoff.

Hält man Iridiummetall in das Innere einer Weingeistflamme,
kleidet es sich mit einer schwachen Schicht: IrC^4, die sich an der Luf
entzündet.

Das spezifische Gewicht des Iridiums beträgt 22,4. Im kompak
stande ist das Iridium in allen Säuren, sogar in Königswasser u
Nur in fein verteiltem Zustande, oder legiert mit viel Platin, wird
Königswasser zu Iridiumchlorid: $IrCl^4$, bezüglich zu Iridiumcl
Chlorwasserstoff: H^2IrCl^6 oder $IrCl^4 + 2HCl$, gelöst. Beim Scl
mit saurem Kaliumsulfat oder mit Kaliumhydroxyd wird das Irid
pulveriges, blauschwarzes Iridiumsesquioxyd: Ir^2O^3, verwandelt.
Schmelzen mit Salpeter entsteht eine schwarzgraue Masse, welche in
mit indigblauer Farbe löslich ist. Chlor führt das Iridium bei scl
Glühhitze in Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, über, bei Gegenw
Chlornatrium entsteht jedoch Iridiumchlorid: $IrCl^4$. Eine Lösu
Iridiumchlorid: $IrCl^4$, bzw. von Iridiumchlorid-Chlorwasse
H^2IrCl^6, resultiert beim Lösen von Iridiumschwamm oder von Iridiu
chlorid in Königswasser und Verdunsten dieser Lösung ohne Anwend
Wärme. Beim Erwärmen findet eine Abgabe von Chlor und Bildu
Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, bzw. von Oxychloriden statt.

Die dunkel rotbraune Lösung des Iridiumchlorids zeigt gegen A
folgendes Verhalten: Schwefelwasserstoff entfärbt zunächst die Iridiu
unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Iridiumsesquichlorid
allmählich scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches S
iridium: Ir^2S^3, ab. Kalilauge verursacht zunächst eine Fällung von s
rotem Kaliumiridiumchlorid, welches sich in einem Überschusse des F
mittels, unter Bildung von Kaliumhypochlorit, mit grüner Farbe als I
sesquichlorid auflöst. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie z
heller, dann rosenrot und schließlich bei Luftzutritt blau. Chlorkali
Chlorammonium scheiden aus Iridiumchloridlösung schwarzrote, sch
liche, kristallinische Doppelsalze: $IrCl^4 + 2KCl$ und $IrCl^4 + 2NH^4Cl$,

Zink, Eisen und verschiedene andere Metalle scheiden aus der
des Iridiumchlorids schwarzes Iridiummetall (Iridiummohr) ab. Der I
mohr wirkt noch stärker oxydierend als der Platinmohr. Fügt man zur
eines Iridiumsalzes (Chlorid oder Sulfat) Schwefelsäure im gering
schusse, erhitzt bis zum Verdampfen der Schwefelsäure und trägt d
gelinder Wärme Ammoniumnitrat in kleinen Portionen ein, so ersch
Masse blau gefärbt (nach Lecoq de Boisbaudran noch bei
Iridium). Die Gegenwart von Gold, Platin, Rhodium und Ruthenium
die Reaktion nicht, sie modifiziert nur die eintretende Färbung.

Mit Chlor bildet das Iridium die Verbindungen: $IrCl^2$: Iri
chlorür, $IrCl^4$: Iridiumchlorid, und Ir^2Cl^6: Iridiumsesquichl

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des I
sind bekannt: IrO: Iridiumoxydul; $Ir(OH)^2$: Iridiumhydro
Ir^2O^3: Iridiumsesquioxyd; $Ir^2(OH)^6$: Iridiumsesquihyd
IrO^2: Iridiumoxyd; $Ir(OH^4)$: Iridiumhydroxyd. Die Sa
Wasserstoffverbindungen des Iridiums besitzen sowohl den Ch

schwacher Säuren, als auch den schwacher Basen. Ihre Salze sind nur wenig bekannt.

Die Schwefelverbindungen des Iridiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen.

Das metallische Iridium findet als Legierung mit Platin Verwendung. Im fein verteilten Zustande und in Gestalt des Sesquioxyds (bereitet durch schwaches Glühen von Kaliumiridiumchlorid mit Soda und Ausziehen der Masse mit Wasser) wird das Iridium auch in der Porzellanmalerei, zur Erzeugung schön schwarzer Farben, benutzt.

Rhodium, Rh.

Atomgewicht: 103,0 *(102,2 H = 1)*, zwei- und vierwertig.

Das Rhodium ist im Jahre 1804 von Wollaston in dem amerikanischen Platinerze entdeckt und wegen der rosenroten Farbe seines Chlorids mit obigem Namen (von ῥοδόεις, rosig) bezeichnet worden.

Außer in dem Platinerze scheint das Rhodium auch legiert mit Gold als Rhodiumgold vorzukommen.

Das Rhodium ist im kompakten Zustande ein grauweißes, geschmeidiges, hämmerbares Metall, welches nach Holborn und Henning bei 1650° schmilzt. Das geschmolzene Metall spratzt beim Erkalten. Beim starken Erhitzen an der Luft oxydiert sich das Rhodium oberflächlich und färbt sich infolgedessen blau. Das spezifische Gewicht desselben beträgt 12,1.

Das Rhodium ist in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich. Die Legierungen desselben mit viel Platin, Kupfer, Wismut oder Zink lösen sich jedoch in Königswasser auf. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit Salpeter wird das Rhodium oxydiert: RhO^2. Saures Kaliumsulfat löst beim Schmelzen das Metall allmählich als schwefelsaures Salz auf. Chlor führt bei Glühhitze das fein verteilte Rhodium in rotes, unlösliches Chlorid: Rh^2Cl^6, über; bei Gegenwart von Chlornatrium entsteht lösliches, rotes Rhodiumchlorid-Chlornatrium: $Rh^2Cl^6 + 6\,NaCl$, welches mit 18 Mol. H^2O in tiefroten, triklinen Prismen kristallisiert. Aus der roten Lösung dieses Doppelsalzes scheidet Schwefelwasserstoff bei längerer Einwirkung in der Wärme braunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelrhodium: Rh^2S^3, ab. Versetzt man die Lösung des Natriumrhodiumchlorids mit wenig Kalilauge, so scheidet sich allmählich ein rosenroter Niederschlag aus, welcher bei längerem Stehen in gelbes, wasserhaltiges Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6 + 2\,H^2O$, übergeht. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssiger Kalilauge auf; durch Alkoholzusatz oder durch Erhitzen scheidet sich aus letzterer Lösung schwarzes, wasserfreies Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6$, aus.

Zink, Kupfer und Eisen scheiden aus der wässerigen Lösung des Rhodiumchlorid-Chlornatriums schwarzes Rhodiummetall (Rhodiummohr) ab.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur die Verbindung Rh^2Cl^6 genauer bekannt.

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man vom Rhodium RhO: Rhodiumoxydul; Rh^2O^3: Rhodiumsesquioxyd; $Rh^2(OH)^6$: Rhodiumsesquihydroxyd; RhO^2: Rhodiumoxyd; $Rh(OH)^4$: Rhodiumhydroxyd.

Die Salze des Rhodiums mit sauerstoffhaltigen Säuren und die Schwefelverbindungen desselben sind bisher nur wenig untersucht.

Das Rhodium und seine Verbindungen finden bisher keine praktische Anwendung.

Osmium, Os.

Atomgewicht: 191,0 *(189,6 H = 1)*; zwei-, vier- und achtwertig.

Das Osmium wurde im Jahre 1804 von Smithson Tennant gleic zeitig mit Iridium in den Rückständen von der Einwirkung des Königswasse auf Platinerz (dem Platinrückstande) entdeckt. Seinen Namen erhielt d Metall von ὀςμή: Geruch, da es im fein verteilten Zustande schon bei g wöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen einen eigentümliche stechenden Geruch, infolge der Bildung von Osmiumtetroxyd: OsO^4, en wickelt.

Das Osmium findet sich außer im Platinerze besonders im Osmiur Iridium, einer Legierung, die im wesentlichen aus Osmium und Iridiu besteht.

Das Osmium ist im kompakten Zustande ein hartes, bläulichweiß Metall, welches bei der Temperatur der elektrischen Öfen schmilzt. Bei d Schmelztemperatur des Iridiums (2000°) ist das Osmium bereits flüchtig. I fein verteilten oder im vorher nicht stark geglühten Zustande oxydiert sic das Osmium an der Luft sehr leicht zu Osmiumtetroxyd: OsO^4. Je dicht das Metall ist, um so höher muß die Temperatur sein, um es zu oxydiere

Das spezifische Gewicht des Osmiums beträgt 22,47. Das Osmium i von den bis jetzt bekannten Metallen das spezifisch schwerste und d am schwersten schmelzbare.

Rauchende Salpetersäure und Königswasser führen das Osmium i Osmiumtetroxyd über. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Schmelze des Metalles mit Salpeter oder beim Glühen desselben im feuchten Chlo strome.

Das metallische Osmium kennzeichnet sich durch den schon erwähnte stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch des Osmiumtetroxyd welches sich entwickelt, wenn man dasselbe auf dem Platinbleche mitte der Lötrohrflamme erhitzt.

Das Osmium verbindet sich mit dem Chlor zu $OsCl^2$: Osmiumchlorür und $OsCl^4$: Osmiumchlorid, wenn es im trockenen Chlorgase erhit wird. Das Osmiumsesquichlorid: Os^2Cl^6, ist im isolierten Zustande nich bekannt.

Mit Sauerstoff liefert das Osmium die Verbindungen OsO: Osmium oxydul; Os^2O^3: Osmiumsesquioxyd; OsO^2: Osmiumdioxyd und OsO^4 Osmiumtetroxyd, welchen die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen $Os^2(OH)^6$ Osmiumsesquihydroxyd, und $Os(OH)^4$: Osmiumhydroxyd entspreche

Osmiumtetroxyd: OsO^4, Überosmiumsäureanhydrid (*Acidum osmicu* Osmiumsäure, Überosmiumsäure), wird, wie bereits erwähnt, durch Erhitz des metallischen Osmiums an der Luft oder im Sauerstoffe, oder durch Au lösen desselben in Königswasser oder in rauchender Salpetersäure und Ve dunsten der Lösung dargestellt. Dasselbe bildet farblose, glänzende Nadel welche schon bei gelindem Erwärmen schmelzen und mit farblosem Dampf sich unzersetzt verflüchtigen. Das Osmiumtetroxyd besitzt einen stechende chlor- und jodähnlichen Geruch und greift die Augen und die Respiration organe heftig an. In Wasser löst sich dasselbe zu einer farblosen, neu tralen Flüssigkeit auf, welche den Geruch des festen Osmiumtetroxyds un einen ätzenden Geschmack besitzt. Beim Kochen verflüchtigt sich das g löste Osmiumtetroxyd mit den Wasserdämpfen, selbst wenn die wässerig Lösung zuvor alkalisch gemacht ist. Eine wirkliche Überosmiumsäure, bzw Osmiumsäure ist nicht bekannt. Aus der wässerigen Lösung des Osmium

tetroxyds scheidet Schwefelwasserstoff erst bei Gegenwart einer Mineralsäure braunes, in Schwefelammonium unlösliches Osmiumsulfid: OsS^4, ab. Die wässerige Lösung des Osmiumtetroxyds entfärbt Indigolösung, scheidet aus Jodkalium Jod aus und oxydiert Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure. Mit schwefliger Säure versetzt, färbt sich die Osmiumtetroxydlösung gelb, dann braun und schließlich schön blau; Gerbsäurelösung bewirkt zunächst eine rote, allmählich dunkelblau werdende Färbung. Die meisten Metalle, ebenso Eisenvitriol, Alkohol und viele andere organische Verbindungen wirken reduzierend auf die Osmiumtetroxydlösung ein. Fügt man zu der Lösung des Osmiumtetroxyds in Kalilauge etwas Alkohol oder Kaliumnitrit, so färbt sich die Mischung schön rot, indem osmiumsaures oder osmigsaures Kalium: $K^2OsO^4 + 2H^2O$, gebildet wird. Die Osmiumsäure oder osmige Säure: H^2OsO^4, ist im freien Zustande ebensowenig, wie das Osmiumtrioxyd: OsO^3, bekannt.

Das Osmiumtetroxyd findet unter den theoretisch unrichtigen Bezeichnungen *Acidum osmicum*, Osmiumsäure, Überosmiumsäure als mikroskopisches Reagens, zur Härtung und Schwärzung der Präparate, Verwendung.

Das Osmiummetall findet zur Herstellung von Glühfäden für die elektrischen Osmiumlampen praktische Verwendung. Das Osmium-Iridium wird wegen seiner großen Härte zum Ritzen des Glases, sowie zur Anfertigung von Spitzen für Schreibfedern usw. benutzt.

Ruthenium, Ru.

Atomgewicht: 101,7 *(100,9 H = 1)*; zwei-, vier- und achtwertig.

Das Ruthenium ist zuerst von Osann im Jahre 1828 in dem Rückstande, welcher bei der Behandlung eines russischen Platinerzes verblieb, beobachtet und, da es in Rußland vorkommt, mit obigem Namen bezeichnet worden. Im reinen Zustande ist dasselbe jedoch erst im Jahre 1848 von Claus dargestellt und näher untersucht worden.

Das Ruthenium kommt gediegen in kleiner Menge in dem Platinerze und im Osmium-Iridium vor. In Verbindung mit Schwefel bildet es den Laurit: Ru^2S^3, welcher sich mit Platinerz in Borneo und in Oregon findet.

Das Ruthenium ist ein grauweißes, sprödes, dem Iridium ähnliches Metall, welches von den Platinmetallen nach dem Osmium am schwierigsten schmelzbar ist. Das im Knallgasgebläse geschmolzene Metall oxydiert sich etwas und gibt infolgedessen einen braunen Beschlag. Beim Erstarren spratzt dasselbe. Das spezifische Gewicht des Rutheniums beträgt 12,26.

In Säuren ist das Ruthenium unlöslich, sogar Königswasser greift dasselbe kaum an. Bei schwacher Glühhitze verbindet es sich mit Chlor zu Rutheniumchlorür: $RuCl^2$.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geht das fein verteilte Ruthenium in ruthensaures Kalium: K^2RuO^4, über, welches in Wasser mit rotgelber Farbe löslich ist (s. S. 1176). Diese wässerige Lösung schwärzt die Haut. Salpetersäure scheidet daraus einen schwarzen Niederschlag von Rutheniumsesquihydroxyd: $Ru^2(OH)^6$, ab, welcher in Salzsäure mit orangeroter Farbe löslich ist. Letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zunächst blau gefärbt, allmählich scheidet sich jedoch braunes, in Schwefelammonium fast unlösliches Sulfid ab. Schwefelcyankalium färbt bei Abwesenheit von anderen Platinmetallen jene salzsaure Lösung purpurrot, eine Färbung, welche beim Erwärmen in Violett übergeht.

Man kennt von dem Ruthenium ein Sesquichlorid: Ru^2Cl^6, und ein Chlorid: $RuCl^4$, von denen letzteres jedoch nur in Gestalt von Doppelsalzen mit den Chloriden der Alkalimetalle bekannt ist. Freies Rutheniumchlorid:

$RuCl^4$, konnte Gutbier ebensowenig erhalten, wie Ruthenii
$RuCl^2$.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Ruthenium zu Rutheniu
oxyd: Ru^2O^3; Rutheniumdioxyd: RuO^2, und Ruthenium
RuO^4. An Hydroxyden sind bekannt: Rutheniumsesquihydr
$(OH)^6$, und Rutheniumhydroxyd: $Ru(OH)^4$. Ein Rutheniumoxy
existiert nach Gutbier nicht. Beim Lösen von Rutheniumtetroxy
lauge, die auf 60° C erwärmt ist, entstehen, unter Sauerstoffent
ruthensaures Kalium: $K^2RuO^4 + H^2O$, und überruthensa
lium: $KRuO^4$; ersteres bildet grün schimmernde, tiefrote Prisme
schwarze, metallglänzende Oktaeder, die sich in Wasser mit
Farbe lösen.

Von den Schwefelverbindungen des Rutheniums kommt das
sulfid: Ru^2S^3, natürlich als Laurit vor.

Das Ruthenium und seine Verbindungen finden keine prak
wendung.

Zu den Platinmetallen sollen ferner das Davium und das
zählen, welche nach S. Kern, bzw. nach A. Guyard im „Plati
kommen sollen. Die Existenz dieser Elemente ist jedoch noch

Reagenzien.

In nachstehender Zusammenstellung ist die Bereitungsweise von denjenigen Reagenzien erörtert, welche zur Erkennung der Elemente und deren Verbindungen, sowie zur Prüfung der verschiedenen Präparate, nach den im vorstehenden gemachten Angaben, häufigere Verwendung finden.

Bezüglich der Reinheit haben die als Reagenzien verwendeten Chemikalien den Anforderungen zu entsprechen, denen chemisch reine Präparate gerecht werden. Dieselben seien daher frei von jedweden Verunreinigungen. Über die Prüfung der als Reagenzien verwendeten Chemikalien s. diese selbst.

Acidum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure (Essigsäure): Essigsäure von 30 Proz. $C^2H^4O^2$. (Spezif. Gew. 1,041.)

Acidum chloro-nitrosum, Königswasser: ein zum Gebrauch zu bereitendes Gemisch aus 3 Tln. reiner Salzsäure von 25 Proz. HCl und 1 Tl. reiner Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3.

Acidum hydrochloricum, Salzsäure: reine Salzsäure von 25 Proz. HCl. (Spezif. Gew. 1,126.)

Acidum nitricum, Salpetersäure: reine Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3. (Spezif. Gew. 1,153.)

Acidum oxalicum, Oxalsäure: 1 Tl. kristallisierter Oxalsäure, 19 Tle. Wasser.

Acidum rosolicum, Rosolsäure: 1 Tl. Rosolsäure, 100 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz.

Acidum sulphuricum, Schwefelsäure: reine Schwefelsäure von 98,5 Proz. H^2SO^4. (Spezif. Gew. 1,840.)

Acidum sulphuricum dilutum, verdünnte Schwefelsäure: 1 Tl. reiner konzentrierter Schwefelsäure, 5 Tle. Wasser.

Acidum sulphurosum, schweflige Säure: Wasser, welches mit Schwefligsäureanhydrid mehr oder minder gesättigt ist (s. S. 205).

Acidum tannicum, Gerbsäure: 1 Tl. Tannin, 18 Tle. Wasser, 2 Tle. Alkohol, möglichst nur bei Bedarf zu bereiten.

Acidum tartaricum, Weinsteinsäure, Weinsäure: 1 Tl. Weinsäure, 4 Tle. Wasser.

Aether: Äther vom spezif. Gew. 0,720.

Alcohol, Weingeist: Alkohol von 90 bis 91 Proz.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol: Alkohol von 98,5 bis 99,5 Proz

Ammonium carbonicum, Ammoniumcarbonat: 1 Tl. käufliches Ammoniumcarbonat, 3 Tle. Wasser, 1 Tl. Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3

Ammonium causticum solutum, Salmiakgeist, Ammoniak, Ätzammoniak, Ammoniakflüssigkeit: wässerige Ammoniaklösung von 10 Proz. NH^3. (Spezif. Gew. 0,960.)

Ammonium hydrochloratum, Chlorammonium, Salmiak: 1 Tl. Chlorammonium, 9 Tle. Wasser.

Ammonium hydrosulphuratum solutum, Schwefelammoniumlösun (Schwefelammonium): s. S. 668.

Ammonium molybdaenicum solutum, Ammoniummolybdatlösung, s. S. 36

Ammonium oxalicum, Ammoniumoxalat: 1 Tl. Ammoniumoxala 24 Tle. Wasser.

Aqua, Wasser: destilliertes Wasser.

Aqua barytae, Barytwasser: 1 Tl. kristallisiertes Barynmhydroxyd 20 Tle. Wasser.

Aqua bromata, Bromwasser: s. S. 266.

Aqua calcariae, Kalkwasser: s. S. 690.

Aqua chlori, Chlorwasser: s. S. 240.

Aqua hydrosulphurata, Schwefelwasserstoffwasser: s. S. 200.

Aqua jodi, Jodwasser: s. S. 279.

Argentum nitricum, Silbernitrat: 1 Tl. Silbernitrat, 19 Tle. Wasser.

Aurum chloratum, Goldchlorid: 1 Tl. kristallisierter Goldchlorid-Chlorwasserstoff, 19 Tle. Wasser.

Baryum chloratum, Chlorbaryum: 1 Tl. kristallisiertes Chlorbaryum, 19 Tle. Wasser.

Baryum nitricum, Baryumnitrat: 1 Tl. Baryumnitrat, 19 Tle. Wasser.

Bettendorfsches Reagens s. S. 515.

Calcium chloratum, Chlorcalcium: 1 Tl. kristallisiertes Chlorcalcium 19 Tle. Wasser.

Calcium hypochlorosum, Chlorkalk: bei Bedarf ist 1 Tl. Chlorkalk mit 10 Tln. Wasser anzureiben und die Lösung zu filtrieren.

Calcium sulphuricum, Calciumsulfat (Gipswasser): eine möglichst gesättigte Lösung von wasserhaltigem Calciumsulfat (s. S. 701).

Dimethylamidoazobenzolum, Dimethylamidoazobenzol: 1 Tl. Dimethylamidoazobenzol (s. S. 640), 200 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz., oder als Ersatz: 1 Tl. käuflicher Methylorange, 200 Tl Alkohol von 90 bis 91 Proz.

Ferrum sesquichloratum, Eisenchlorid: 1 Tl. *Liquor ferri sesquichlorati* von 1,280 bis 1,282 spezif. Gew., verdünnt mit 5 Tl Wasser.

Ferrum sulphuricum, Eisenoxydulsulfat, Eisenvitriol: 1 Tl. kristalsierter Eisenvitriol (*Ferr. sulph. alcohol.*), 1 Tl. verdünnte Schwefsäure, 4 Tle. Wasser; vor Luftzutritt zu schützen.

Ferrum sulphuricum oxydatum ammoniatum, Eisenalaunlösung: 1 Ferriammoniumsulfat, 1 Tl. verdünnte Schwefelsäure, 8 Tle. Wass

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Quecksilberchlorid: 1 Tl. Quecksilberchlorid, 19 Tle. Wasser.

Kalium aceticum, Kaliumacetat: 1 Tl. Kaliumacetat, 3 Tle. Wasser, bzw. *Liquor kalii acetici, Pharmac. germ. Ed. IV.*

Kalium carbonicum, Kaliumcarbonat: 1 Tl. reines Kaliumcarbonat, 4 Tle. Wasser.

Kalium causticum, Ätzkali, Kaliumhydroxyd: 1 Tl. geschmolzenes Kaliumhydroxyd, 5 Tle. Wasser; oder Kalilauge von 15 Proz. KOH. (Spezif. Gew. 1,140.)

Kalium chromicum, Kaliumchromat: 1 Tl. Kaliumchromat, 19 Tle. Wasser.

Kalium dichromicum, Kaliumdichromat: 1 Tl. Kaliumdichromat, 19 Tle. Wasser.

Kalium hypermanganicum, Kaliumpermanganat, Chamäleon-Lösung: 1 Tl. Kaliumpermanganat, 1000 Tle. Wasser.

Kalium ferricyanatum, Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz: 1 Tl. Ferricyankalium, 19 Tle. Wasser (zum jedesmaligen Gebrauch frisch zu bereiten!).

Kalium ferrocyanatum, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz: 1 Tl. kristallisiertes Ferrocyankalium, 19 Tle. Wasser (zum jedesmaligen Gebrauch frisch zu bereiten!).

Kalium jodatum, Jodkalium: 1 Tl. Jodkalium, 19 Tle. Wasser.

Kalium oxalicum, oxalsaures Kalium: 1 Tl. kristallisiertes saures Kaliumoxalat, 39 Tle. Wasser.

Kalium sulphocyanatum, Schwefelcyankalium, Rhodankalium: 1 Tl. Schwefelcyankalium, 19 Tle. Wasser [1]).

Liquor amyli, Stärkelösung: 1 Tl. Maranta- oder Weizenstärke mit 5 Tln. kalten Wassers zu einer gleichmäßigen Masse angerührt, mit 450 Tln. kochenden Wassers versetzt und filtriert (zum jedesmaligen Gebrauch frisch zu bereiten!). Zweckmäßiger ist die Anwendung von *Liquor amyli volumetricus* (s. S. 775), oder einer frisch bereiteten Lösung von löslicher Stärke (s. S. 596), oder einer Lösung, welche durch Schütteln eines Stückchens weißer Oblate mit heißem Wasser und darauf folgendes Filtrieren erhalten wird.

Liquor amyli cum Kalio jodato, Jodkaliumstärkelösung: 500 Tle. obiger Stärkelösung, 1 Tl. jodsäurefreies Jodkalium (zum jedesmaligen Gebrauch frisch zu bereiten!).

Liquor amyli cum Zinco jodato, Jodzinkstärkelösung: s. S. 775.

Magnesium sulphuricum, Magnesiumsulfat, Bittersalz: 1 Tl. kristallisiertes Magnesiumsulfat, 19 Tle. Wasser.

---

[1]) Um mittels Schwefelcyankaliumlösung kleine Mengen von Eisenoxydsalzen nachzuweisen, ist es erforderlich, der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert ist, nicht zu kleine Mengen dieses Reagens zuzusetzen (etwa 1 ccm).

Natron causticum, Ätznatron, Natriumhydroxyd: 1 Tl. ge zenes Natriumhydroxyd, 5 Tle. Wasser; oder Natronlau 15 Proz. NaOH. (Spezif. Gew. 1,168 bis 1,172.)

Natrium aceticum, Natriumacetat: 1 Tl. kristallisiertes Natriu 4 Tle. Wasser.

Natrium carbonicum, Natriumcarbonat: 1 Tl. kristallisierte Natriumcarbonat, 4 Tle. Wasser.

Natrium phosphoricum, Natriumphosphat: 1 Tl. kristal Zweibasisch-Natriumphosphat, 19 Tle. Wasser.

Natrium subsulphurosum, Natriumthiosulfat: 1 Tl. Natriumth 19 Tle. Wasser.

Phenolphtaleïnum, Phenolphtaleïn: 1 Tl. Phenolphtaleïn, 1 Alkohol von 90 bis 91 Proz.

Platinum chloratum, Platinchlorid: 1 Tl. kristallisierter Platin Chlorwasserstoff, 19 Tle. Wasser.

Plumbum aceticum, Bleiacetat: 1 Tl. kristallisiertes Bleiacetat, Wasser.

Solutio Indigo, Indigolösung: s. S. 155.

Solutio jodi, Jodlösung: Bei Bedarf ist $^1/_{10}$-Normal-Jodlösun S. 287) anzuwenden.

Stannum chloratum, Zinnchlorür: 1 Tl. kristallisiertes Zinn 2 Tle. reine Salzsäure, 8 Tle. Wasser.

Von der Bereitung der Lackmuslösung, des Lackmuspa und des Curcumapapieres s. II. organ. Teil.

Nachtrag.

Atom. Die Anzahl der Korpuskeln, aus denen sich das Atom eines Elementes weiter zusammensetzt, ist bei allen Elementen direkt proportional ihren Atomgewichten (J. J. Thomson). Zu Seite 6.

Nach den Untersuchungen von H. Landolt u. a. findet bei einigen Reaktionen eine minimale Änderung des Gesamtgewichts der chemisch sich umsetzenden Stoffe statt, und zwar vorwiegend eine Gewichtsverminderung. Bei der Umsetzung von Silbersulfat und Ferrosulfat wurde in Glasgefäßen z. B. eine Gewichtsabnahme von 0,3 mg für 100 g angewendeten Silbers beobachtet. Wurde dagegen das Glasgefäß, in welchem Silber- und Ferrosulfat zur Reaktion gelangten, inwendig mit Paraffin überzogen, so trat keine Gewichtsabnahme ein. Zu Seite 74.

Landolt erklärt diese Gewichtsabnahme durch Abbröckeln von Massenteilchen aus den Atomen infolge der Heftigkeit des Reaktionsverlaufes. Diese bei der Reaktion abgespaltenen Teilchen müssen durch die Glaswand ausgetreten sein, was bei der Kleinheit und Beweglichkeit der in Frage kommenden Teilchen nicht unmöglich ist. Elektronen scheinen bei den chemischen Umsetzungen nicht frei zu werden.

Ozon wird aus Sauerstoff auch bei hoher Temperatur, wie bei allen Verbrennungsvorgängen, am glühenden Platin usw., gebildet, jedoch gelingt der Nachweis desselben nur bei plötzlicher Abkühlung durch verflüssigte Luft in einer dem momentanen Zerfall des Ozons noch überlegenen Weise. Die Bildung des Ozons ist hierbei rein thermischer Natur. Zu Seite 135.

Sauerstoff siedet bei — 182,7°, Ozon bei — 120° (F. Fischer).

Die **Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser** läßt sich auch gewichtsanalytisch, unter Anwendung von käuflichem Nitron (Diphenylendianilo-dihydrotriazol), ausführen. Als Reagens dient hierzu eine 10 proz. Lösung von Nitron [1]) in Essigsäure von 5 Proz. Dieselbe ist, in brauner Flasche aufbewahrt, lange haltbar. Zu Seite 155.

Zur Orientierung über den Salpetersäuregehalt des Wassers säuert man 5 bis 6 ccm davon mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und fügt 6 bis 8 Tropfen Nitronlösung zu.

Entsteht sofort ein weißer Niederschlag von Nitronnitrat oder kristallisiert letzteres innerhalb von 1 bis 2 Minuten aus, so enthält das Wasser über 0,1 g HNO^3 = 0,0857 g N^2O^5 in 1000 ccm. Ist dagegen innerhalb von einer Stunde noch keine Reaktion sichtbar, so sind weniger als 0,025 g,

---

[1]) Käuflich bei E. Merck in Darmstadt.

HNO^3 = 0,0214 g N^2O^5 in 1000 ccm Wasser enthalten. Das betreffend Wasser würde in diesem Falle bezüglich seines Nitratgehaltes nicht zu b anstanden sein.

Bei einem Gehalt von 0,1 g HNO^3 und mehr in 1000 ccm kann d Wasser direkt zur Salpetersäurebestimmung verwendet werden. Bei eine Gehalt von 0,025 — 0,1 g HNO^3 in 1000 ccm, bei welchem die Nitronnitr nadeln innerhalb von einer Stunde erscheinen, sind 500 ccm Wasser z Bestimmung der Salpetersäure auf 70 bis 80 ccm einzudampfen. Sind dageg weniger als 0,025 g HNO^3 in 1000 ccm Wasser enthalten, so sind 1 bis 2 Li davon zuvor auf 70 bis 80 ccm einzudampfen.

Zur Bestimmung der Salpetersäure werden 100 ccm Wasser, entwe direkt, oder nachdem dasselbe nach obigen Angaben durch Eindampfen Salpetersäure angereichert ist, nahe zum Sieden erhitzt, hierauf mit ze Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 10 bis 12 ccm Nitronlösung verse und das Gemisch alsdann $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang in Eiswasser gestellt. I aus glänzenden Nadeln von Nitronnitrat bestehende Niederschlag wird in ein Neubauer-Tiegel [1]) oder in einem Gooch schen Tiegel [2]), unter Nachspül mit dem Filtrat, gesammelt, mit der Saugpumpe abgesogen und mit 10 c Eiswasser derartig nachgewaschen, daß man das Wasser in vier bis fü Portionen aufgießt und jedesmal wartet, bis die Flüssigkeit vollkommen a gesogen ist. Der Tiegel wird mit dem Niederschlag schließlich bei 100° t zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Berechnung erfolgt nach de Ansatze, Nitronnitrat: $2\,[C^{20}H^{16}N^4, HNO^3] : N^2O^5$.

(750) (108)

Zur Bestimmung der Salpetersäure neben salpetriger Säu ermittle man in 100 bis 500 ccm Wasser zunächst den Gehalt an salpetrig Säure, wie S. 165 angegeben ist. Zur Bestimmung der Salpetersäure ve setze man 100 ccm Wasser, entweder direkt, oder nachdem es nach obige Angaben durch Eindampfen an Salpetersäure angereichert ist, kalt m einigen Cubikcentimetern Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. und e wärme dann auf 70°. Hierauf läßt man 20 ccm Schwefelsäure von 2 Pro mit Hilfe eines Scheidetrichters auf den Boden des Gefäßes fließen, erhit bis zum Sieden und bestimmt dann die Salpetersäure mit Nitronlösung, wi oben angegeben ist.

Durch das Wasserstoffsuperoxyd wird die salpetrige Säure in Salpete säure übergeführt, es ist daher von den gefundenen Prozent N^2O^5 die de direkt ermittelten salpetrigen Säure (Proz. N^2O^3) entsprechende Meng N^2O^5 ($N^2O^3 : N^2O^5$) in Abzug zu bringen, um die a priori vorhanden geweser Menge N^2O^5 zu finden (M. Busch).

Nach G. Frerichs läßt sich die Salpetersäure im Trinkwass auch in folgender Weise bestimmen: 100 bis 500 ccm Wasser (je nach de

---

[1]) Platintiegel, dessen siebartig durchlöcherter Boden mit einer dichten Schic von Platinschwamm bedeckt ist.

[2]) Porzellantiegel, dessen siebartig durchlöcherter Boden mit einer runden Schei Filtrierpapier bedeckt und damit nach dem Trocknen bei 100° gewogen ist. Die Tiegel werden bei dem Gebrauch mit Hilfe eines dünnen Kautschukringes in ein gläsernen Vorstoß, der in den Stopfen einer Saugflasche eingesetzt ist, oder dire in eine Saugflasche eingepaßt.

In Ermangelung dieser Tiegel kann auch ein kleines gewogenes Filter (sie S. 269) Verwendung finden und der darauf gesammelte Niederschlag, unter wendung eines Platinkonus (s. S. 36) oder einer doppelten, vor dem Trocknen ab nehmenden Filterspitze, mit der Saugpumpe abgesogen werden.

kleineren oder größeren Gehalt an N^2O^5) werden mit 5 bis 50 ccm Salzsäure von 25 Proz. in einer mehr tiefen als flachen Schale auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne verdampft, der durchaus nicht mehr nach Salzsäure riechende Rückstand mit 5 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und von neuem zur Trockne verdampft. Letztere Operation ist noch ein- oder zweimal zu wiederholen, um alle freie Salzsäure vollständig zu verjagen. Der Rückstand wird schließlich mit etwa 25 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und das vorhandene Chlor, nach Zusatz weniger Tropfen Kaliumchromatlösung, mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung titriert (s. S. 160). Von den hierbei verbrauchten Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung ist abzuziehen 1. die Menge $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, welche bei der direkten Bestimmung des Chlorgehaltes (s. S. 160), unter Anwendung der gleichen Menge Wasser, verbraucht wurde, und 2. die Zahl der Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, welche bei Bestimmung der temporären Härte (s. S. 163 u. 1183) erforderlich war, da das, die temporäre Härte bedingende Calcium- und Magnesiumbicarbonat bei dem Eindampfen mit Salzsäure in Calcium-, bzw. Magnesiumchlorid verwandelt wird. (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat = 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure.) Der Rest an Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung ist schließlich auf N^2O^5 zu berechnen: $2\,AgNO^3 = 2\,HCl = N^2O^5$; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,0054 g N^2O^5.

Verfasser dieses Buches pflegt zur Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser das Verfahren von Ulsch (s. S. 326 u. 327) oder von Schulze-Tiemann (s. S. 156) zu verwenden; in der jüngsten Zeit hat derselbe auch das Nitron (s. oben) mit gutem Erfolg hierzu verwendet.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser werden 500 bis 1000 ccm Wasser mit 25 bis 50 ccm Benzidinhydrochloridlösung von 4 Proz. versetzt und die umgerührte Flüssigkeit dann 20 Minuten lang stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag von Benzidinsulfat wird hierauf auf einer mit Filtrierpapier belegten Glas- oder Porzellanplatte (s. S. 36) oder im Goochschen Tiegel (s. S. 1182) mit Hilfe der Saugpumpe abgesaugt und die in dem Becherglase verbliebenen Reste desselben durch Nachspülen mit dem Filtrat ebenfalls auf die Filtriervorrichtung gebracht. Nach dem Auswaschen mit sehr wenig Wasser wird der Gesamtniederschlag alsbald in feuchtem Zustande samt Filter mit etwa 25 ccm Wasser in einen Erlenmeyerschen Kolben gespült und einige Minuten kräftig umgeschwenkt, damit sich der Niederschlag recht gleichmäßig verteilt. Hierauf fügt man etwas Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur blaßrosa Färbung. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht alsdann 0,004 g SO^3. Da 0,0015 g SO^3 im Liter durch Benzidinhydrochlorid nicht gefällt wird, so ist diese Menge als Korrektur zu dem in obiger Weise für 1000 ccm ermittelten SO^3-Gehalt noch zuzuzählen (F. Raschig). Zu Seite 161.

Härtebestimmung. Zur Ermittelung der temporären Härte des Wassers versetze man 100 ccm davon mit einigen Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (1 : 200) und füge bei gewöhnlicher Temperatur dann so viel $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zu, bis die blaßgelbliche Färbung eben in Nelkenrot übergegangen ist. Die Alizarinlösung ist als Indikator entbehrlich. Zu Seite 163.

Baryumsuperoxydhydrat entsteht besonders leicht, wenn fein verteiltes Baryumsuperoxyd mit Barytwasser behandelt wird. Die Wasseraufnahme, welche dabei das Baryumsuperoxyd erfährt, macht sich schon äußerlich kenntlich durch das Zusammenballen und Anschwellen der ganzen Masse, sowie durch die Gewichtszunahme, die das Präparat hierdurch erfährt. Ein Zu Seite 178.

derartig dargestelltes Baryumsuperoxydhydrat ist für die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd sehr geeignet (E. Merck).

Zu Seite 284. Trennung von Jod, Brom und Chlor. Das Jod läßt sich au einem Gemisch der Jodide, Bromide und Chloride durch Destillation der mi Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung quantitativ austreiber ohne daß dabei Brom oder Chlor mit übergeht. Etwa 1 g der Mischung wir zu diesem Zwecke in 120 bis 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 ccı Eisessig und 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 30 Proz. versetzt und das Jo alsdann im Dampfstrome abdestilliert.

Brom läßt sich vom Chlor trennen, indem man das Gemisch von Bromi und Chlorid in 25 ccm Wasser löst, die Lösung mit einem erkalteten Gemisc von 15 ccm Wasser und 25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure verset: und nach Zufügen von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 7 Proz. auf deı Wasserbade im Kohlensäurestrome erhitzt. Chlor wird unter diesen Bedii gungen nicht ausgetrieben (P. Jannasch).

Zu Seite 294. Flußsäure. Durch wiederholtes Destillieren gelangte E. Deussen z einer bei 111° siedenden Fluorwasserstoffsäure von 43,2 Proz. HF-Gehalt un vom spezif. Gew. 1,138.

Zu Seite 313. Helium liefert ein so außerordentlich intensives Spektrum, daß di Anwesenheit von nicht mehr wägbaren und kaum meßbaren Mengen davoı hierdurch erkannt werden kann. Aus dem Auftreten der Heliumlinie in Spektrum der Sonnenprotuberanzen läßt sich daher noch nicht mit Sicher heit schließen, daß es sich dort in großer Menge vorfindet (Privatmitteilung von H. Erdmann).

Zu Seite 321. Nach Berthelot gelingt die Synthese der Salpetersäure aus den Elementen auch vollständig bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung:

$$2\,N + 5\,O + H^2O = 2\,HNO^3.$$

Diese Reaktion erfolgt auch, wenn eines der Gase im Überschuß vorhanden ist. Die elektrische Entladung wird durch einen Wechselstrominduktor erzeugt, der durch einen Strom von etwa 6 Amp. Stärke und 12 Volt Spannung gespeist ist.

Zu Seite 346. Phosphor. Gelber und roter Phosphor entwickeln beim Erwärmen mit Wasser Phosphorwasserstoff. Wasserstoffsuperoxydlösung von 6 Proz. wirkt erst bei 60° auf gelben Phosphor ein unter Bildung von PH^3, H^3PO^3 und H^3PO^4. Auf roten Phosphor wirkt Wasserstoffsuperoxyd, unter Bildung der gleichen Produkte, mit noch viel größerer Heftigkeit als auf gelben Phosphor ein (Th. Weyl).

Zu Seite 350. Der Nachweis von gelbem Phosphor in rotem Phosphor kann nicht ohne weiteres nach dem Mitscherlichschen Verfahren geführt werden da der rote Phosphor, besonders in feiner Verteilung, unter Umständen auch ein vorübergehendes Leuchten zeigt. Dieses Leuchten zeigt sich jedoch meist nur als ein ein- oder zweimaliges Aufblitzen beim Aufkochen de: Flüssigkeit im Kolben, während äußerst geringe Mengen von gelbem Phos phor schon ein langanhaltendes Leuchten, besonders im Kühlrohı bedingen.

Der Nachweis von gelbem Phosphor in rotem Phosphor kann weite in folgender Weise erbracht werden: 5 g des zu prüfenden roten Phosphor werden mit 250 g Benzol am Rückflußkühler 1/2 Stunde lang auf dem Wasser bade gekocht und die Mischung nach dem Erkalten filtriert. 1 ccm de Filtrats wird alsdann mit 1 ccm ammoniakalischer Silberlösung (1,7 g AgNO

100 ccm Normal-Ammoniak : 17 g NH^3 : 1000 ccm) kräftig geschüttelt. Bei nem roten Phosphor tritt hierbei nur eine schwache Gelbfärbung ein, gegen bei Anwesenheit von $^1/_{100}$ mg gelben Phosphors in 1 ccm der ızollösung sofort eine rötliche oder braune Färbung hervorgerufen wird Siemens).

Durch Erschütterung oder Verreibung geht der rote Phosphor nicht gelben Phosphor über, sondern nur in einen feineren Verteilungszustand.

Das als Ersatz des gelben Phosphors in der Zündholzindustrie in der weiz und in Frankreich angewendete Phosphorsulfür: P^4S^3, welches ch Reibung entzündlich ist, zeigt unter den Bedingungen, unter denen gelbe Phosphor nach Mitscherlich zum Nachweis gelangt, ebenfalls Leuchten. Während jedoch der Phosphor, selbst in äußerst kleinen ıgen, die Luft infolge Bildung von Phosphorigsäureanhydrid ionisiert und durch Leitfähigkeit derselben verursacht, ist dies bei dem Leuchten des sphorsulfürs nicht der Fall, da hierbei kein Phosphorigsäureanhydrid ildet wird (R. Schenck und E. Scharff). Zu S. 351

Zum Nachweis von gelbem Phosphor neben P^4S^3 empfiehlt van Eyk das Untersuchungsmaterial mit Bleiacetatlösung nach dem Verren von Mitscherlich der Destillation zu unterwerfen. P^4S^3 wird hierohne Leuchten zersetzt, während 0,02 mg Phosphor sich noch durch das ftreten des Leuchtens erkennen lassen.

Zum Nachweis von gelbem Phosphor neben P^4S^3 in Zündhölzern rahiere man die Köpfchen derselben mit Schwefelkohlenstoff, lasse die ıung im Dunkeln freiwillig verdunsten und zerreibe den Rückstand leicht Dunkeln. Bei Gegenwart von gelbem Phosphor tritt hierbei Leuchten (C. van Eyk).

Unterphosphorsäure. Nach der Molekulargrößebestimmung der er der Unterphosphorsäure kommt letzterer die Formel H^2PO^3 oder Zu S. 359

$= P{-OH \atop -OH}$ zu; dieselbe würde sich hiernach von dem vierwertigen sphor ableiten (A. Rosenheim).

Arsensäure. Die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodkalium verft bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Schwefelsäure nach folgender ichung: Zu S. 390

$$\underset{(230\,As^2O^5)}{2H^3AsO^4} + 4KJ + 4HCl = \underset{(508)}{4J} + As^2O^3 + 4KCl + 5H^2O.$$

maßanalytischen Bestimmung der Arsensäure löst man 0,2 bis 0,3 g in ig Wasser, fügt 2 g Jodkalium und dann so viel Salzsäure von 25 Proz. bis sich eben ein Niederschlag bildet, welcher durch Zusatz von möglichst ig Wasser wieder in Lösung gebracht wird. Das ausgeschiedene Jod l, nachdem die Mischung 15 Minuten gestanden hat, durch Titration mit Normal-Natriumthiosulfatlösung ermittelt: 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthioatlösung = 0,0127 g J = 0,00575 g As^2O^5.

Diese jodometrische Bestimmung kann auch zur Bestimmung des Arsens ıllgemeinen dienen. Zu diesem Zwecke scheidet man das Arsen zunächst Schwefelarsen ab und führt letzteres dann in Arsensäure über (s. S. 410). dieser Lösung ist hierauf die Salpetersäure durch Eindampfen mit etwas er Schwefelsäure vollständig zu entfernen und der Verdampfungsstand schließlich zu obiger Titration zu verwenden.

Auch arsenige Säure läßt sich neben Arsensäure nach obiger ıode bestimmen. In diesem Falle titriert man zunächst die arsenige e bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$-Normal-

Jodlösung (s. S. 389 u. 623), fügt alsdann der Mischung 1 bis 2 g Jodkaliu und so viel Salzsäure von 25 Proz. zu, bis sich eben ein Niederschlag bild und verfährt schließlich, wie oben für die Bestimmung der Arsensäure a gegeben ist. Da bei der Titration der arsenigen Säure Arsensäure gebil wird, jedoch 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulf lösung entspricht, so ist die verwendete $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung von schließlich verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung abzuziehen u nur die Differenz auf Arsensäure zu berechnen (L. Rosenthaler, E. Rup

Zu Seite 396. As^2S^3 resultiert in langen roten Kristallen, wenn Schwefelkohlenst dampf langsam bei 220 bis 260° auf As^2O^3 einwirkt; unterhalb 170° re tieren gelbe Kristalle (Borodowski).

Zu Seite 477. Kohlenstoffsuboxyd: OC=C=CO, Malonsäureanhydrid, entst neben Äthylen: C^2H^4, und etwas CO^2 bei der Einwirkung von Malonsä äthylester auf P^2O^5 bei 300°. Farblose, lichtbrechende, leicht bewegli bei 7° siedende Flüssigkeit von heftigem, an Acroleïn und Senföl erinnernd Geruch, welcher Augen und Respirationsorgane stark angreift. Das Kohl stoffsuboxyd brennt mit rußender, blau gesäumter Flamme. In Wasser l es sich unter Bildung von Malonsäure (Diels, Wolf).

Zu Seite 505. Das Aufschließen von Silicaten mit Flußsäure kann nach F. Hind auch in der Weise geschehen, daß man etwa 1 g feinstes Silicatpulver einer Platinschale vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet, da 10 bis 15 ccm konzentrierte Flußsäure zusetzt und auf dem Wasserb langsam zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird dann mit 10 c Salzsäure (1 : 1) aufgenommen und nach Zusatz von 10 ccm Flußsäure no mals abgedampft. Die in dem Verdampfungsrückstand nun enthalten Fluoride und Silicofluoride können alsdann durch sechsmaliges Eindampf mit je 10 bis 20 ccm Salzsäure (1 : 1) in Chloride verwandelt werden. Na diesen Manipulationen muß der Rückstand in schwach saurem, heißem Was klar löslich sein.

Bei Anwendung von Fluorammonium als Aufschließungsmittel wü der aus Fluoriden bestehende Rückstand, anstatt mit konzentrierter Schwef säure, auch durch sechsmaliges Eindampfen mit Salzsäure von Fluor zu freien sein.

Zu Seite 510. Bei der maßanalytischen Bestimmung des Zinns ist es zwe mäßig, die in einer Kohlensäureatmosphäre bereitete Lösung des Zinnchlor direkt in überschüssige $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung einzutragen und dann d Überschuß davon durch Rücktitration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulf lösung zu ermitteln.

Zu Seite 609. Salpeter aus Luftstickstoff. Das Verfahren von Birkeland u Eyde, welches in Notodden (Norwegen) zur Salpetergewinnung dient, ber darauf, daß der Flammenbogen eines mäßig hoch gespannten Wechselstrom in einem magnetischen Felde die Form einer Scheibe annimmt, indem e Reihenfolge von Flammen, die nach zwei Richtungen fliehen, zustande kom Diese von dem magnetischen Felde in der umgebenden Luft zerpeitsch Flammen veranlassen eine außerordentlich starke Oxydation des Luftsti stoffs. Die vertikale Wechselstromflammenscheibe wird in flache, mit Kup gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen, durch welche ein kr tiger Luftstrom geleitet wird. Der Ofen ist zwischen die Pole eines kräftig durch Gleichstrom erregten, dosenförmigen Elektromagneten eingebaut. kupfernen, innen durch Wasser gekühlten Elektroden kommen sich so na daß Kurzschluß eintreten würde, wenn nicht die zerblasende Wirkung magnetischen Feldes den nötigen Widerstand hervorbrächte. Der Ofen w

mit 5000 Volt Spannung betrieben und verbraucht 500 bis 700 Kilowatt. Die Flammenscheiben haben reichlich 2 m Durchmesser.

Die den Öfen entströmende Luft ist ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff mit kaum 2 Proz. NO, welches durch den überschüssigen Sauerstoff freiwillig in NO^2 übergeht. Letzteres liefert bei inniger Berührung mit Wasser Salpetersäure und NO, welches wieder zu NO^2 oxydiert wird. Dieses heiße, den Öfen entströmende Gasgemisch wird zu diesem Zwecke zunächst seiner Wärme in nutzbringender Weise (zur Konzentration der erhaltenen Nitratlaugen usw.) entkleidet, um dann langsam große, mit feuerfesten Steinen ausgelegte Türme, in denen NO zu NO^2 oxydiert wird, zu durchwandern. Hierauf gelangen die Gase in Absorptionstürme aus Granit, die mit Quarz gefüllt sind, über welchen ein gleichmäßiger Strom von Wasser niederfließt. Die unten abfließende verdünnte Salpetersäure wird durch einen Montejus wiederholt nach oben gedrückt, bis sie sich bis zu einem Gehalt von 50 Proz. HNO^3 angereichert hat. An die mit Wasser gespeisten Türme schließen sich hölzerne Türme, die mit Kalkmilch beschickt sind, und eine, festen Ätzkalk enthaltende Kammer an. Hier wird das in den Gasen noch enthaltene N_2O zu NO^2 oxydiert und zu Calciumnitrit gebunden.

Die Calciumnitritlaugen werden in geschlossenen Apparaten mit der in den Granittürmen erhaltenen Salpetersäure gesättigt und die dabei entweichenden nitrosen Gase wieder in die Granittürme zur Absorption geleitet Die hierbei erhaltene Calciumnitratlösung wird im Verein mit der durch Neutralisation der direkt gewonnenen Salpetersäure mit Kalkstein dargestellten eingedampft, der Rückstand geschmolzen und in eiserne Trommeln abgelassen. Dieses Calciumnitrat kann direkt als Düngemittel dienen, bzw. auf Kaliumnitrat verarbeitet werden.

Die Produktion betrug Ende 1905 in Nottoden pro Tag 1500 kg wasserfreie Salpetersäure, bzw. die entsprechende Menge Calciumnitrat (O. N. Witt).

Perborate. Natriumperborat: $NaBO^3 + 4H^2O$, bildet durchsichtige, in Wasser schwer lösliche, farblose Prismen, deren wässerige Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure H^2O^2 liefert und beim Erwärmen Sauerstoff entwickelt. Zur Darstellung dieses Perborats versetzt man gesättigte Boraxlösung zunächst mit so viel Ätznatron, als zur Bildung von $NaBO^2$ erforderlich ist, und alsdann mit Wasserstoffsuperoxydlösung. Beim Stehen dieser Mischung in der Kälte erfolgt hierauf die Abscheidung von Kristallen des Natriumperborats. Zu Seite 626.

Ammoniumperborat: $NH^4 . BO^3$, enthält, frisch bereitet, 3 Mol. H^2O, über Schwefelsäure getrocknet $\frac{1}{2}$ Mol. H^2O (Melikoff, Pissarjewsky).

Unter der Bezeichnung Ektogan, Zinkperhydrol, wird ein dem Hypogan, Magnesiumperhydrol (s. S. 754), entsprechendes Präparat in den Handel gebracht. Dasselbe ist ein gelblich-weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches 40 bis 60 Proz. ZnO^2 enthalten soll. Die Gehaltsbestimmung des käuflichen Zinksuperoxyds ist jodometrisch auszuführen (s. S. 181); 1 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung $=$ 0,00487 g ZnO^2. Zu Seite 778.

Eine dem *Liquor ferri dialysati* in den Eigenschaften entsprechende Eisenoxychloridlösung läßt sich ohne Dialyse in folgender Weise erhalten: Eine mäßig verdünnte, schwefelsäurefreie Eisenchloridlösung wird mit kleinen Mengen schwefelsäurefreier Natriumcarbonatlösung in der Weise versetzt, daß man den entstehenden Niederschlag sich immer erst wieder auflösen läßt, bevor man eine neue Menge Natriumcarbonatlösung zufügt. Diese Operation ist so lange fortzusetzen, bis eine Probe der Mischung, mit Wasser verdünnt, auf Zusatz von Rhodankaliumlösung wenig oder gar nicht mehr Zu Seite 836.

gerötet wird, jedoch im durchfallenden Lichte noch eine klare Lösung darstellt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird noch so viel stark verdünnte Sodalösung der Mischung zugefügt, bis sich das Eisenoxychlorid ausscheidet, infolgedessen die Flüssigkeit nach dem Absetzen farblos erscheint, jedoch noch schwach sauer oder annähernd neutral, **nicht aber alkalisch** reagiert.

Der entstandene Eisenniederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln und hierauf mit kleinen Mengen von Wasser auszuwaschen, bis das abtropfende Wasser anfängt, sich stärker gelb zu färben und nur noch eine schwache Chlorreaktion liefert. Alsdann befreit man den Niederschlag durch völliges Abtropfenlassen und vorsichtiges Auspressen oder durch Absaugen, bzw. Zentrifugieren so weit von Wasser, daß er in seiner Masse Risse bildet und sich leicht von der Unterlage ablösen läßt. Schließlich ist der Niederschlag durch Anrühren mit Wasser zu lösen und die Lösung bis zum spezif. Gew. 1,05 zu verdünnen. Sollte hierbei keine, im durchfallenden Lichte klare Lösung entstehen, so ist derselben noch eine geringe Menge Eisenchloridlösung zuzusetzen, jedoch nur so viel, daß die Mischung nach dem Verdünnen noch keine Rotfärbung durch Rhodanlösung erleidet (H. Schweikert).

Zu Seite 841. *Syrupus ferri jodati* kann, wie alle Ferroverbindungen, zur Konservierung auch im Lichte aufbewahrt werden. Ist das Präparat jedoch richtig bereitet und infolgedessen von vornherein nahezu ungefärbt, so kann dasselbe in dieser Gestalt, in vollständig angefüllten Flaschen, einfacher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Ein im Jahre 1886 bereiteter *Syrupus ferri jodati*, welcher stets in einem dunkeln Schranke gestanden hatte, erwies sich 1906 an Farbe und Jodgehalt noch unverändert.

Zu Seite 905. Chromdioxyd: CrO^2, oder wahrscheinlicher Cr^2O^4 ($O=Cr.O.O.Cr=O$), wird rein erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Chromhydroxyd in einem Sauerstoff- oder Luftstrome auf 330°. Auf diese Weise dargestellt bildet dasselbe ein leichtes, hygroskopisches Pulver von schwarzer Farbe, welches mehrere Prozent Wasser enthält. Bei schwacher Rotglut gibt es Sauerstoff ab und geht unter Erglimmen in Chromoxyd über. Mit Salzsäure entwickelt es nur langsam Chlor (Manchot).

Das beim Erhitzen des Chromhydroxyds auftretende Erglimmen (siehe S. 903) ist vielleicht auf eine intermediäre Bildung von Chromdioxyd zurückzuführen.

Zu Seite 906. Überchromsäure. Durch vorsichtige Oxydation von Chromatlösungen bei niedriger Temperatur mit Wasserstoffsuperoxyd von 30 Proz. werden Salze der Überchromsäuren, Perchromate, von roter, bzw. blauer Farbe gebildet, und zwar je nach den Versuchsbedingungen Salze der Säuren H^3CrO^8, H^3CrO^7, $HCrO^5$. Bei Gegenwart von überschüssiger freier Säure entstehen die freien Überchromsäuren. Diese Überchromsäuren bilden sich durch Anlagerung von H^2O^2 an das im freien Zustande nicht bekannte Überchromsäureanhydrid: CrO^4. Die Ammoniakverbindung des Überchromsäureanhydrids: $CrO^4 + 3\,NH^3$, bildet braune Nadeln.

$$2\,CrO^4 + H^2O^2 = 2\,H\,CrO^5$$
$$2\,CrO^4 + 3\,H^2O^2 = 2\,H^3CrO^7$$
$$2\,CrO^4 + 5\,H^2O^2 = 2\,H^3CrO^8 + 2\,H^2O.$$

Die Blaufärbung, welche bei dem Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure auftritt, wird nicht durch eine einheitliche Überchromsäure bedingt, sondern durch ein Gemisch der verschiedenen Überchromsäuren, deren Mischungsverhältnis von den Versuchsbedingungen abhängt. Bei einem

:oßen Überschuß an H^2O^2 entsteht die sauerstoffreichste, bei einem großen berschuß an CrO^3 die sauerstoffärmste Überchromsäure.

Bei dem analytischen Nachweis, sowohl des Wasserstoffsuperoxyds durch hromsäure, als auch der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd, ist zur rhöhung der Empfindlichkeit durch Bildung der blaugefärbten Überchromiure, stets darauf Bedacht zu nehmen, daß H^2O^2 im großen Überschuß voranden ist. Beim Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds ist daher nur allmähch eine geringe Menge einer sehr verdünnten Kaliumdichromatlösung ızusetzen (E. Riesenfeld).

Molybdän kann im geschmolzenen Zustande leicht erhalten werden, enn man ein Gemisch aus 80 g Molybdändioxyd und 21 g Aluminiumpulver ach dem Goldschmidtschen Thermitverfahren (s. S. 921) mit Entzündungsemisch und Zündkirsche in Reaktion versetzt; Molybdängehalt 98,3 bis 3,6 Proz. (H. Biltz und R. Gärtner). Zu Seite 960.

Die Uranverbindungen, welche durch starke Giftigkeit ausgezeichnet nd (sie rufen Nierenentzündung und Diabetes hervor), zählen nach dem esetz vom 5. Juli 1887 (s. S. 408) zu den gesundheitsschädlichen arben. Als solche kommen besonders das Urangelb: $Na^2U^2O^7$, und das mmoniumuranat in Betracht. Zu Seite 969.

Zum Nachweis der Uranverbindungen bei Gegenwart von organischer ubstanz zerstöre man letztere mittels Salzsäure und Kaliumchlorat (s. S. 396), ıache die filtrierte Lösung mit Ammoniak alkalisch und füge farbloses chwefelammonium in geringem Überschuß zu. Der hierdurch erzeugte iederschlag werde nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter gesammelt, ıit Wasser, dem wenig Schwefelammonium zugesetzt ist, ausgewaschen und ıit Ammoniumcarbonatlösung, welcher ein Tropfen Schwefelammoniumisung zugefügt ist, digeriert. Die filtrierte Lösung ist schließlich auf Uran u prüfen: 1. nach dem Ansäuern mit Salzsäure ruft Ferrocyankalium eine raune Fällung hervor; 2. Natriumphosphat bewirkt in der mit Essigsäure ıuer gemachten Lösung eine gelbe Ausscheidung; 3. Schwefelammonium zeugt direkt keine Fällung. Wird jedoch die Ammoniumcarbonatlösung ınächst mit Salzsäure sauer und nach dem Erwärmen mit Ammoniak wieder kalisch gemacht, so wird durch einige Tropfen farblosen Schwefelammoiums braunschwarzes Uranylsulfid ausgeschieden.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes des Kupferchlorürs in hinolinlösung ergeben sich aus der Erhöhung des Siedepunktes für verünnte Lösungen (0,83 Proz.) Werte, welche sich der Formel CuCl nähern, ir konzentriertere Lösungen (11 Proz.) dagegen Werte, welche der Formel u^2Cl^2 nahe kommen (E. Beckmann). Zu Seite 993.

Um die Gesamtmenge des in den Verbandstoffen enthaltenen Quecklbers ($HgCl^2 + Hg^2Cl^2$) zu bestimmen, bringe man 5 g davon in eine mit lasstopfen verschließbare Flasche, durchfeuchte den Verbandstoff mit Wasser, daß er davon bedeckt ist, füge 5 ccm offizinellen Formaldehyd und 5 ccm atronlauge von 15 Proz. zu und erwärme das Gemisch $^1/_4$ Stunde lang auf em Wasserbade. Nach dem Erkalten setzt man 20 ccm Essigsäure von) Proz. und 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zu, setzt das Gemisch unter öfterem mschütteln einige Zeit beiseite und titriert schließlich das nicht gebundene od mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung unter kräftigem Umschütteln ırück. Zu Seite 1048.

Verzeichnis einiger älterer Autoren[1].

---

[1]) Ausführlichere Mitteilungen enthalten J. F. Gmelin, Geschichte der H. Kopp, Geschichte der Chemie; J. Chr. Poggendorff, Bibliographisch-hi Handwörterbuch.

Über weitere Autoren s. auch II. organ. Teil.

Scheele, Carl, Wilhelm, geb. zu Stralsund (1742—1786), Apotheker. S. 124, 230, 294, 298, 311, 343, 363, 383, 391, 499, 575, 673, 689, 709, 842, 872, 880, 885, 889, 960, 968, 1032.

Schlippe, Carl, Friedr., von, geb. zu Pegau (1799—1874), Apotheker. S. 438.

Schneider, Ernst, Robert, geb. zu Aschersleben (1825—1900). S. 419, 449, 450, 453, 458.

Schönbein, Christ., Friedr., geb. zu Metzingen (1799—1868), Professor. S. 134, 554.

Serullas, Georges, Simon, geb. zu Pont-Cin (1774—1832), Apotheker, Professor. S. 590.

Sonnenschein, Franz, Leopoid, geb. zu Cöln 1819—1879), Apotheker, Professor. S. 962, 965.

Stahl, Georg, Ernst, geb. zu Ausbach (1660—1734), Arzt, Professor. S. 131, 493, 926.

St. Claire-Deville, geb. auf St. Thomas (1818—1881), Professor. S. 461, 497, 530, 747, 872, 918, 927, 1149.

Stromeyer, Friedr., geb. zu Göttingen (1778—1835), Professor. S. 786.

Sylvius de le Boë, François, geb. zu Hanau (1614—1672). Arzt. S. 538.

Tennant, Smithson, geb. zu Selby (Yorkshire). Arzt, Professor. S. 1171, 1174.

Thénard, Louis, Jaques, geb. zu Louptière (1774—1857), Professor. S. 177, 230, 247, 294, 356, 461, 923.

Theophrast, geb. auf Lesbos (371—286 v. Chr.). S. 1013.

Turquet de Mayerne, Theodor, geb. zu Genf (1573—1655), Arzt. S. 120, 1083.

Vauquelin, Louis, Nicolas, geb. zu St. André de Hébertot (1763—1829), Apotheker, Professor. S. 593, 666, 763, 898, 903, 936, 1149.

Winkler, Clemens, geb. zu Freiberg i. S. (1838—1904). S. 207, 220, 223, 232, 461, 523.

Wittstein, Georg, Christoph, geb. zu Münden (1810—1887), Apotheker. S. 590.

Wöhler, Friedrich, geb. zu Eschersheim (1800—1882), Professor. S. 458, 461, 497, 520, 723, 763, 918, 1049.

Wollaston, William, Hyde, geb. zu Chyselhurst (1766—1829), Arzt, Akademiker. S. 1149, 1168, 1173.

C.

Siehe auch K und Z.

D.

F.

I.

J.

K.

M.

N.

Q.

R.

T.

U.



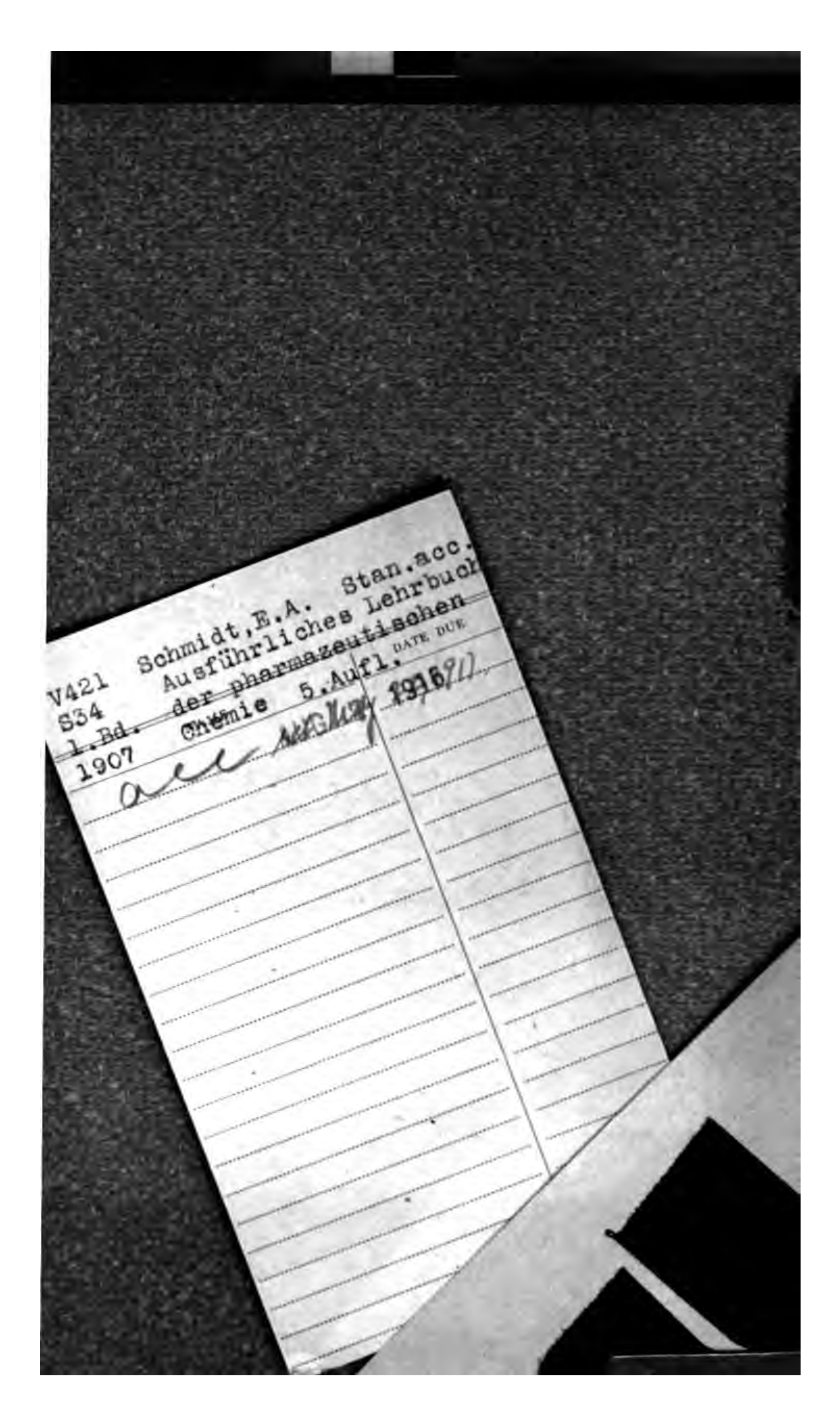
X.

Y.

Z.

Berichtigungen.

Seite	41,	Zeile	2	v. unten	lies	doppelt so groß sein, als die ein der beiden Chlorionen statt die d Chlorionen.
„	120,	„	19	v. „	„	Reichardt statt Richardt.
„	250,	„	17	v. „	„	Bonbonnes statt Bombonnes.
„	313,	„	13	v. oben	„	Monazit statt Monozit.
„	350,	„	9	v. „	„	Bettendorf statt Bettendorff.
„	406,	„	5	v. „	„	$AsCl^4$ statt $AsCl^8$.
„	692,	„	3	v. unten	„	S. 178 statt S. 129.
„	708,	„	17	v. „	„	$Ca(H^2PO^2)^2$ statt $Ca(H^2PO^4)^2$.
„	879,	„	10	v. „	„	S. 843 statt S. 875.



V421 Schmidt, E.A. Stan.acc.
S34 Ausführliches Lehrbuch
1.Bd. der pharmazeutischen
1907 Chemie 5.Aufl.
DATE DUE

